

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОТ АВТОРОВ	8
ВВЕДЕНИЕ	11

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ	16
1.1. Классические методы исследования растворов электролитов.....	16
1.2. Основные положения теории Аррениуса	20
1.3. Ионные равновесия в растворах электролитов	22
1.4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации	25
1.5. Спектроскопические методы исследования строения растворов электролитов.....	27
ГЛАВА 2. ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	38
2.1. Механизмы образования растворов электролитов.....	38
2.2. Энергия кристаллической решетки	39
2.3. Энергия сольватации.....	42
2.4. Реальная и химическая энергии сольватации	46
2.5. Энтропия сольватации ионов.....	50
2.6. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей	51
2.7. Физические свойства полярных растворителей.....	55
2.8. Состояние ионов в растворах	65
ГЛАВА 3. ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	71
3.1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов.....	71
3.2. Распределение ионов в растворе электролита и потенциал ионной атмосферы	78

3.3.	Теория Дебая — Хюккеля и коэффициенты активности	83
3.4.	Применение теории Дебая — Хюккеля к слабым электролитам и смешанным растворам электролитов.....	92
3.5.	Растворимость и теория Дебая — Хюккеля	95
3.6.	Ионная ассоциация в растворах электролитов	96
3.7.	Эмпирические и полуэмпирические методы описания термодинамических свойств растворов	101
3.8.	Современное состояние и перспективы развития теории растворов электролитов	105
3.9.	Растворы полиэлектролитов	113
ГЛАВА 4. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ		118
4.1.	Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов	118
4.2.	Диффузия и миграция ионов	120
4.3.	Удельная и эквивалентная электропроводности в растворах электролитов	124
4.4.	Числа переноса и методы их определения	128
4.5.	Предельные электропроводности ионов.....	134
4.6.	Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации	139
4.7.	Особые случаи электропроводности растворов электролитов	147
4.8.	Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах	156
4.9.	Некоторые закономерности гомогенных реакций в полярных средах и растворах электролитов	160
ГЛАВА 5. РАСПЛАВЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ		175
5.1.	Строение ионных жидкостей и их электропроводность.....	175
5.2.	Многокомпонентные расплавы	187
5.3.	Свойства твердых электролитов	192
5.4.	Подходы к теоретическому описанию процессов переноса в ионных твердых электролитах	208
5.5.	Твердые электролиты — аналоги жидких растворов	210
5.6.	Электродные материалы со смешанной проводимостью	219

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

ГЛАВА 6. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ 223

6.1.	Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод/раствор	223
6.2.	Равновесие в электрохимической цепи	228
6.3.	Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала	240
6.4.	Классификация электродов	248
6.5.	Концепция электронного равновесия на границе металл/раствор.....	253
6.6.	Классификация электрохимических цепей.....	259
6.7.	Метод ЭДС при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций	268
6.8.	Мембранные равновесия и мембранный потенциал.....	275
6.9.	Ионоселективные электроды	277
6.10.	Электрохимические биосенсоры и биологические мембранны.....	286
6.11.	Биоэлектрохимия	290
6.12.	Равновесия на границе двух несмешивающихся жидкостей.....	295

ГЛАВА 7. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА МЕЖФАЗНЫХ

ГРАНИЦАХ 298

7.1.	Связь электрических и адсорбционных явлений на границе раздела фаз	298
7.2.	Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя	304
7.3.	Электрокапиллярные явления	308
7.4.	Емкость двойного электрического слоя	317
7.5.	Вольтамперометрические и кулонометрические методы изучения строения двойного электрического слоя и адсорбции на электродах	324
7.6.	Электрокапиллярные явления на совершенно поляризуемом электроде	331
7.7.	Оптические и фотоэмиссионные методы изучения двойного электрического слоя.....	335

7.8.	Зондовые методы исследования электрохимических межфазных границ.....	343
7.9.	Вакуумно-электрохимические системы и рентгеновские методы исследования электрохимических межфазных границ.....	349
7.10.	Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи.....	351
7.11.	Развитие модельных представлений о строении двойного электрического слоя.....	360
7.12.	Современные модельные представления о двойном электрическом слое в растворах поверхностно-неактивных электролитов	364
7.13.	Модельные представления о двойном электрическом слое при специфической адсорбции ионов	374
7.14.	Теория двойного слоя Фрумкина — Дамаскина при адсорбции органических соединений	388
7.15.	Некоторые особенности строения двойного слоя на границах раздела металл/расплав и полупроводник/раствор	401
ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.		
СТАДИЯ МАССОПЕРЕНОСА		411
8.1.	Общая характеристика электрохимических процессов	411
8.2.	Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса	416
8.3.	Роль миграции в процессах массопереноса и падение потенциала в диффузионном слое.....	422
8.4.	Конвективная диффузия и метод вращающегося дискового электрода	429
8.5.	Полярографический метод	433
8.6.	Нестационарная диффузия при изменяющемся во времени потенциале электрода.....	438
8.7.	Хронопотенциометрия	448
8.8.	Тонкослойные электрохимические ячейки и ультрамикроэлектроды	451
8.9.	Константа скорости стадии массопереноса.....	460
8.10.	Массоперенос в пористых электрохимических системах	464

ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА	471
9.1. Основные уравнения теории замедленного разряда.....	471
9.2. Поляризационные кривые и импеданс стадии переноса заряда	483
9.3. Электрохимические реакции с последовательным переносом нескольких электронов.....	491
9.4. Методы изучения стадии переноса заряда в условиях смешанной кинетики	499
9.5. Зависимость скорости реакции переноса электрона от температуры	511
9.6. Влияние строения межфазной границы и природы металла на кинетику выделения водорода и электровосстановления анионов	517
9.7. Теоретические представления об элементарном акте гомогенного и гетерогенного переноса электрона в полярных средах	532
9.8. Безактивационный разряд	559
9.9. Некоторые особенности стадии переноса электрона на границе полупроводник/раствор	566
ГЛАВА 10. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	572
10.1. Электрохимические процессы в условиях медленной гетерогенной химической реакции	575
10.2. Электрохимические процессы в условиях медленной гомогенной химической реакции.....	580
10.3. Изучение многостадийных электрохимических реакций путем нахождения их порядков по различным компонентам раствора.....	588
10.4. Электровосстановление кислорода и катодное выделение водорода.....	593
10.5. Коррозия металлов и методы защиты	603
10.6. Электродные реакции, осложненные образованием новой фазы	612
10.7. Сложные электродные процессы и прикладная электрохимия. Электродные материалы	625
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	656
ЛИТЕРАТУРА	659
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	666

*Светлой памяти
Александра Наумовича
Фрумкина посвящаем*

ОТ АВТОРОВ

В настоящей книге изложены основы электрохимической науки, фундамент которой составляют теория электролитов, электрохимическая термодинамика и кинетика. Учебник написан в соответствии с программами раздела электрохимии в общем курсе физической химии для университетов и спецкурсов по двойному слою и электрохимической кинетике на базе лекций, которые читаются на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

При создании учебника по целому ряду причин мы не могли пойти по пути простого объединения двух ранее изданных пособий Б.Б.Дамаскина и О.А.Петрия (Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983; Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987). Дело в том, что развитие электрохимии за последние двадцать лет привело к возникновению ряда совершенно новых теоретических и прикладных направлений, а также новых концепций, относящихся к структуре электрохимических межфазных границ и закономерностям туннелирования заряженных частиц. Этому немало способствовало использование современных физических подходов и экспериментальных (например, зондовых микроскопических) методов, а также мощных методов моделирования явлений и процессов, протекающих в конденсированных ионных системах и на границах раздела фаз. В результате на рубеже тысячелетий удалось перейти к изучению процессов в фемтосекундных диапазонах и на атомном уровне и выйти на следующий этап понимания сложных электрохимических явлений.

Новые направления исследований, имеющие большое теоретическое и прикладное значение, сравнительно быстро выкристаллизовались и обрели черты фундаментальности. В этом плане можно отметить: строение и свойства растворов полиэлектролитов и твердых полимерных электролитов; электрохимические свойства расплавов и твердых солей, особенно со сверхвысокой проводимостью (так называемых супериоников); выявление роли донор-

но-акцепторных взаимодействий при сольватации ионов (особенно из-за перехода от традиционных водных растворов к аprotонным средам); микроскопическое описание явлений сольватации; физически обоснованную теорию элементарного акта ионных и электрохимических реакций; установление детальных механизмов многостадийных электрокаталитических процессов; фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии с использованием полупроводниковых электродов; развитие оптических, зондовых и рентгеновских методов исследования границы электрод/раствор и кинетики электродных процессов; исследования в области электрохимической энергетики, электрохимической сенсорики и ряд других. Вместе с тем нам кажется целесообразным показать в учебнике тенденции развития теоретической электрохимии, возможности различных электрохимических методов, подчеркнуть роль электрохимии в создании принципиально новых видов технологий (в том числе нанотехнологии) и новых источников электрической энергии, в борьбе с коррозией, в медицинской химии, в получении сверхчистых материалов и материалов функционального назначения.

Электрохимия не только широко использовала и использует достижения других областей знания, но и, как показывают многие примеры, сама щедро подпитывает различные области физики, химии и биологии новыми фактами и идеями. Более того, рожденные в недрах электрохимии отдельные направления оформились с годами в самостоятельные междисциплинарные разделы науки. Как говорил А. Н. Фрумкин, «...электрохимия — это наука, которая в известном смысле сама себя “обкорнала”. В изложение курса электрохимии обычно включается меньший объем материала, чем следовало бы включать». В этой книге мы старались в какой-то степени устраниТЬ этот недостаток и отразить то представление об электрохимии, путях ее развития, проблемах и практических применениях, которое развивалось и поддерживалось А. Н. Фрумкиным.

В книге главное внимание обращено на изложение основ теоретической электрохимии, ее фундаментальных понятий и представлений с использованием подходов, которые нам кажутся наиболее методически оправданными и в то же время 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. Обсуждение основного уравнения теории замедленного разряда проведено последовательно не только на базе теории абсолютных скоростей реакций, но и в рамках современной квантово-механической теории элементарного акта переноса заряда.

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

Выражаем искреннюю признательность многим коллегам, высказавшим свои замечания и пожелания к учебным пособиям «Электрохимия» и «Введение в электрохимическую кинетику» (см. выше), которые мы в основном учли в этом учебнике. Мы особенно благодарны чл.-корр. РАН Ю. М. Полукарову за подробное обсуждение некоторых глав рукописи.

Когда работа над учебником еще только начиналась, планировалось участие в авторском коллективе профессора Ю. И. Харката, однако он безвременно скончался в начале 1999 г. В ходе предварительного обсуждения плана учебника Юрий Исаакович высказал ряд важных соображений, которые мы в меру своих возможностей постарались учесть в нескольких разделах.

В предлагаемое читателям второе издание внесены многочисленные дополнения и изменения, а также исправления опечаток и неточностей. Авторы благодарят коллег, высказавших замечания к первому изданию учебника.

Мы глубоко благодарны также доценту С. Ю. Васильеву и научному сотруднику З. В. Кузьминовой за неоценимую техническую помощь при подготовке оригинал-макета.

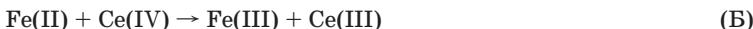
ВВЕДЕНИЕ

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. Таким образом, понятие электрохимии как одного из разделов химической науки уже, чем это вытекает из ее названия. 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 будет играть ион Ce(IV) , а роль восстановителя — ион Fe(II) ¹. Условием протекания химической реакции в приведенных примерах является возникновение **электронного перекрывания**, возможного только при сближении реагирующих частиц на достаточно малое расстояние. В результате такого перекрывания становится возможным переход электрона от восстановителя к окислителю.

Если реакции осуществляются в объеме раствора (гомогенные реакции), то никаких ограничений на местонахождение реакционной зоны не накладывается.

¹ Римские цифры в скобках обозначают степень окисления, а не заряд иона, поскольку в зависимости от состава раствора возможно образование комплексных ионов разного состава и зарядности. Только для сольватокомплексов, в частности для устойчивых гидратированных ионов, заряд которых совпадает со степенью окисления, используется традиционное обозначение заряда иона арабскими цифрами.

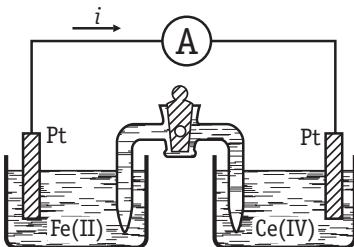
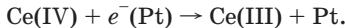


Рис. 1. Схема электрохимической цепи, в которой протекает реакция $\text{Fe}(\text{II}) + \text{Ce}(\text{IV}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{Ce}(\text{III})$

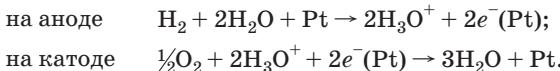
Реакции (А) и (Б) можно осуществить и электрохимическим путем. При этом окислитель и восстановитель пространственно разделены, а передача электронов осуществляется при помощи металлических проводников (рис. 1). Пластинка из платины, опущенная в раствор с ионами $\text{Fe}(\text{II})$, является электродом, 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 суммирования 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):



Электрохимические реакции являются гетерогенными, т. е. могут протекать только вблизи межфазной границы. Перенос электрона оказывается в данном случае следствием электронного перекрывания между одним из реагентов и электродом, поэтому условием переноса становится приближение реагента к электроду. Соответственно, для электродных реакций, в отличие от гомогенных, очень важную роль играет строение границы раздела между электродом и раствором. Существенное значение имеет также направленность потоков окислителя и восстановителя (в ходе гетерогенной реакции поток частиц реагента всегда направлен к поверхности электродов, а поток частиц продуктов реакции — от поверхности электродов в объем раствора или в объем электрода).

Важным следствием этих различий является то, что большая часть энергии химического превращения при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую

энергию, тогда как в условиях постоянного объема вся энергия гомогенной химической реакции выделяется в виде теплоты. Вследствие характерных особенностей электрохимических процессов электрохимия выделяется в самостоятельный раздел физической химии.

Как видно из рис. 1, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система — *электрохимическая цепь*. Основные элементы такой цепи — металлические или полупроводниковые электроды, проводник второго рода¹ (конденсированная ионная система — раствор электролита, его расплав или твердый электролит) и границы раздела фаз: между металлом или полупроводником и электролитом, между двумя различными металлами и/или полупроводниками 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 много лет традиционно являлись предметом физических, а не химических исследований, поэтому электрохимия изучала в основном ионные системы (проводники второго рода) и границы раздела фаз с точки зрения их структуры и механизма переноса заряженных частиц. В настоящее время происходит резкое расширение круга электродных материалов, и рамки электрохимических исследований все больше раздвигаются, аккумулируя традиционные физические направления.

Для электрохимических процессов, протекающих на межфазных границах, 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 продукта реакции пропорциональна его химическому эквиваленту.

¹ В отличие от проводников первого рода, электропроводность которых определяется движением свободных электронов или дырок, проводниками второго рода принято называть системы, электропроводность которых в основном обеспечивается перемещением ионов.

Оба закона Фарадея 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; $F = 96485 \text{ Кл}/\text{г} \cdot \text{экв}$ — 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 конденсированных 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.

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

Электрохимическая цепь (см. рис. 1) работает как химический источник тока: в ней электрический ток возникает в результате самопроизвольно протекающей реакции (Б). Наоборот, 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 поведе-

ние 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.

Один из традиционных разделов теоретической электрохимии — теория электролитов — занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств гомогенных систем — электролитов (иногда этот раздел называют *ионикой*). Другой раздел — электрохимия гетерогенных систем — изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные границы (в этом случае иногда употребляют термин *электродика*). Такая классификация является не вполне совершенной. Она справедлива в том случае, если границы раздела возникают между однофазными проводниками первого и второго рода, и, следовательно, на таких границах изменяется характер электрической проводимости: электронная проводимость металла или полупроводника сменяется ионной проводимостью раствора, расплава или твердого электролита. Однако многие конденсированные ионные системы, выступающие в качестве реальных электролитов, заведомо неоднофазны. В то же время многие проводники второго рода или композиции со смешанной проводимостью могут функционировать как электродные материалы (т. е. источники или акцепторы электронов в ходе электрохимических реакций). В этих условиях необходима более сложная классификация, не вполне пока сформировавшаяся. Поэтому в книге в целом сохранена принятая ранее упрощенная структура.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Первый раздел книги посвящен свойствам конденсированных систем, обладающих ионной проводимостью. К таким системам относятся: водные растворы электролитов; растворы на основе неводных и так называемых «апротонных» растворителей; обладающие необычными свойствами растворы свободных электронов в жидких средах; растворы полизлектролитов; расплавы электролитов — ионные жидкости; твердые электролиты, в том числе удивительные твердые электролиты со сверхвысокой проводимостью — суперионики; суперкритические жидкости. 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 различных процессов в их объеме.

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

1.1. Классические методы исследования растворов 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 второго рода. Первая такая модель была предложена Т. Гrottгусом в 1805 г. применительно к процессу электрохимического разложения воды на водород и кислород. Представив молекулы воды в виде диполей, Гrottгус располагал их цепочкой между катодом и анодом электролизера (рис. 1.1). 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. 1.1. Получающаяся при этом новая цепь диполей оказывается ориентированной против внешнего электрического поля, а потому диполи переориентируются. После пополнения цепочки диполей за счет молекул воды из объема раствора, не заключенного между электродами, 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 одним 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 предложенного Фарадеем термина *электролит*, который в переводе с греческого означает «разлагаемый электричеством». Возникшие в результате такого разложения ионы (в буквальном переводе «скитальцы» или «странники»), устремляясь к электродам под действием электростатического притяжения, переносят ток через раствор. В дальнейшем оказалось, что представления Фарадея об образовании ионов под действием электрического поля оправдываются в растворах слабых электролитов при очень больших напряженностях поля. Так, например, при напряженности поля $X \approx 50 \text{ МВ/м}$ диссоциация слабого электролита становится практически полной. Однако частично или полностью диссоциация электролита в растворе происходит и без всякого наложения поля. Об этом свидетельствуют следующие группы явлений, обнаруженные различными исследователями при изучении растворов электролитов.

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

$$\pi = cRT, \quad (1.1.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

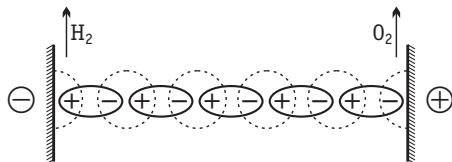


Рис. 1.1. Механизм электропроводности по Гrottусу

Для растворов неэлектролитов, например для раствора сахара в воде, уравнение (1.1.1) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для растворов электролитов, например NaCl, экспериментальное значение π оказывается существенно больше рассчитанного по уравнению (1.1.1). Для формального учета этого явления был введен изотонический коэффициент Вант-Гоффа i и соотношение для осмотического давления в растворах электролитов записывали следующим образом:

$$\pi = i c RT, \quad (1.1.2)$$

где $i > 1$.

Сопоставление формул (1.1.1) и (1.1.2) 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 на величину Δp . Для достаточно разбавленного раствора Δp можно рассчитать по формуле

$$\Delta p = \frac{p_0 M_0}{1000} c, \quad (1.1.3)$$

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 (1.1.3), 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 правую часть формулы (1.1.3) коэффициента $i > 1$, позволило устраниТЬ это противоречие.

3. Криоскопические и эбулиоскопические явления. 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:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пл}}} c; \quad (1.1.4)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пар}}} c, \quad (1.1.5)$$

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 (1.1.4) и (1.1.5), 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



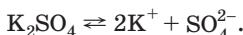
изменения энталпии одинаковы: $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -57,3$ кДж/моль (при 20°C), хотя природа реагирующих веществ и продуктов реакции совершенно различна (за исключением получающейся в результате обеих реакций воды). В то же время представление о диссоциации кислот и оснований позволяет свести реакции (1.1.А) и (1.1.Б) к одному и тому же процессу $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, который сопровождается вполне определенным тепловым эффектом.

5. Корреляция между катализическим действием кислот и их электропроводностью. Чем больше электропроводность кислоты при данной концентрации, тем более сильный катализический 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 катализическое действие можно связать с одним общим фактором — концентрацией ионов водорода.

1.2. Основные положения теории Аррениуса

Развитие теоретических представлений о строении растворов началось с теории электролитической диссоциации Аррениуса. Эта теория, сформулированная в 1887 г., включает следующие основные положения.

1. При растворении молекулы неорганических и органических кислот, оснований и солей спонтанно 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 v ионов, то концентрация ионов в растворе оказывается равной vac , а концентрация недиссоциированных молекул — $(1 - \alpha)c$. Следовательно, общая молярная концентрация частиц в растворе составит $(1 - \alpha)c + vac = c[1 + \alpha(v - 1)]$.

Выражение $[1 + \alpha(v - 1)]$ 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 i . Поэтому по теории Аррениуса

$$i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (1.2.1)$$

Поскольку $v > 1$, а $\alpha > 0$, то $i > 1$, и уравнение (1.2.1) позволяет дать разумное объяснение экспериментальным данным по ос-

мотическому давлению, по изменению давления пара над растворами, а также по снижению температуры замерзания и по повышению температуры кипения растворов электролитов по сравнению с чистыми растворителями.

3. К процессу электролитической диссоциации применим закон действующих масс. Так, если в результате диссоциации молекулы электролита МА получается один катион M^+ и один анион A^- ($MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$), то концентрации молекул и ионов равны соответственно:

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

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

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.2.2)$$

Поскольку обратная величина молярной концентрации $V = 1/c$ называется *разведением*, то уравнение (1.2.2) или аналогичное уравнение с заменой $c = 1/V$ называется *законом разведения Оствальда*.

По теории Аррениуса константа K является постоянной для данного электролита. Поэтому по уравнению (1.2.2) можно рассчитать степень диссоциации в зависимости от концентрации электролита. Решая квадратное уравнение и учитывая, что $\alpha > 0$, получаем:

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}. \quad (1.2.3)$$

Как следует из уравнения (1.2.3), 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 $K \ll 4c$,

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}. \quad (1.2.4)$$

Соотношения (1.2.2)–(1.2.4) применимы только для растворов симметричных бинарных электролитов (т. е. если 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 анализа¹.

1.3. Ионные равновесия в растворах электролитов

На основе теории Аррениуса Я. Брёнстедом была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой кислотой (HA) является соединение, диссоциирующее на ионы водорода² и кислотного остатка:



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



Таким образом, реакция нейтрализации сводится всегда к взаимодействию ионов H^+ и OH^- и в разбавленных растворах сильных кислот и оснований должна поэтому характеризоваться постоянством теплового эффекта независимо от природы кислоты и основания. Теория Аррениуса была широко применена к трактовке различных кислотно-основных равновесий. Для процессов диссоциации кислоты HA и основания MOH закон разведения Оствальда³ можно записать в виде (1.3.1) и (1.3.2), где K обозначает так называемую кажущуюся константу диссоциации соответственно кислоты (K_A) или основания (K_B):

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}; \quad (1.3.1)$$

$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.3.2)$$

Так как $[H^+] = \alpha c$ и $[OH^-] = \alpha c$, то, используя уравнение (1.2.3), имеем:

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A c} - K_A}{2}; \quad (1.3.3)$$

¹ В 1903 г. Сванте Аррениус за разработку этой теории был удостоен Нобелевской премии по химии.

² Вопрос о действительном состоянии ионов водорода в водном растворе будет рассмотрен ниже (см. разделы 2.8 и 4.7).

³ Вильгельм Оствальд применил представления Аррениуса к большой группе физико-химических явлений. В 1909 г. он был удостоен Нобелевской премии за работы в области катализа и развитие фундаментальных принципов управления химическими равновесиями и скоростями реакций.

$$[\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_{\text{B}}^2 + 4K_{\text{B}}c} - K_{\text{B}}}{2}. \quad (1.3.4)$$

При $K_{\text{A}} \ll 4c$ или $K_{\text{B}} \ll 4c$, т. е. при малых K_{A} и K_{B} и не слишком малых c ,

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{\text{A}}c}; \quad (1.3.5)$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_{\text{B}}c}. \quad (1.3.6)$$

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

$$\text{рН} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (1.3.7)$$

Соответственно этому были введены показатели диссоциации кислоты и основания:

$$\text{р}K_{\text{A}} = -\lg K_{\text{A}}; \quad (1.3.8)$$

$$\text{р}K_{\text{B}} = -\lg K_{\text{B}}. \quad (1.3.9)$$

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

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.3.10)$$

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K'[\text{H}_2\text{O}] = c^2 \alpha^2, \quad (1.3.11)$$

где K_w — константа, которая зависит от температуры и называется ионным произведением воды.

Ниже приведены значения $\text{р}K_w = -\lg K_w$ при различных температурах T :

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
$-\lg K_w$	14,944	14,535	14,167	13,997	13,833	13,535	13,262	13,017

При $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в первом приближении принимают $\text{р}K_w \approx 14$. Из температурной зависимости $\text{р}K_w$, воспользовавшись уравнением изохоры реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды. При 20°C 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 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ и характеризуется *константой гидролиза*

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}, \quad (1.3.12)$$

поскольку $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Используя уравнения (1.3.1), (1.3.11) и (1.3.12), можно записать:

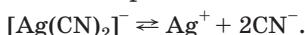
$$K_h = \frac{K_w}{K_A}. \quad (1.3.13)$$

Уравнение (1.3.13) показывает, что константа гидролиза тем больше, чем слабее кислота.

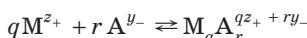
На основе теории Аррениуса было сформулировано понятие о *произведении растворимости* L_s для труднорастворимых соединений типа $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$

$$L_s = [\text{M}^{z_+}]^{v_+} [\text{A}^{z_-}]^{v_-} \quad (1.3.14).$$

и объяснено уменьшение растворимости при добавлении в раствор веществ, имеющих общий ион с $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$ (заряды ионов z_+ и z_- связаны с коэффициентами v_+ и v_- тривиальными стехиометрическими соотношениями). 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



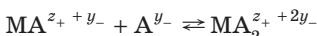
В случае одного вида лигандов реакцию комплексообразования можно представить в виде



и ввести *константу устойчивости* комплекса $\text{M}_q\text{A}_r^{qz_+ + ry_-}$:

$$K_i = \frac{[\text{M}_q\text{A}_r^{qz_+ + ry_-}]}{[\text{M}^{z_+}]^q [\text{A}^{y_-}]^r}. \quad (1.3.15)$$

Часто комплексообразование протекает ступенчато:

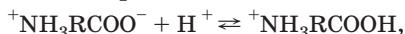


и т.д., причем каждая из таких стадий может быть охарактеризована константой устойчивости.

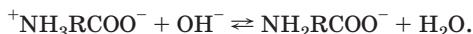
Существует группа соединений, в молекулах которых содержатся кислотные и основные группы. Такие соединения называют *амфотерными электролитами*, или *амфолитами*. Классический пример амфолитов — аминокислоты жирного ряда NH_2RCOOH . В водном растворе аминокислот в результате внутренней ионизации образуются *цвиттер-ионы* (двойные или биполярные ионы, амфиионы):



При добавлении сильной кислоты в раствор аминокислоты происходит реакция



а при добавлении сильной щелочи — реакция



Таким образом, основные свойства аминокислоты обусловлены присутствием группы $-\text{COO}^-$, а кислотные — группы $-\text{NH}_3^+$.

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. Между тем 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. Вопрос о причинах электролитической диссоциации вскрывает наиболее уязвимые места теории Аррениуса.

Второй недостаток теории Аррениуса связан с игнорированием ион-ионного взаимодействия. Ионы рассматривались как частицы идеального газа, а следовательно, не учитывались обусловленные 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 (1.2.2) показывала, что константа диссоциации K не остается постоянной, а изменяется при изменении концентрации электролита. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется в растворах силь-

ных электролитов, истинная степень диссоциации которых α близка к единице (так называемая «аномалия сильных электролитов»). Но даже в растворах слабой уксусной кислоты зависимость K от концентрации CH_3COOH значительно превосходит возможные ошибки измерений. Ниже приведены константы диссоциации K для водных растворов KNO_3 и CH_3COOH при 25°C :

$c_{\text{KNO}_3}, \text{M}$	0,005	0,01	0,02	0,1
$K_{\text{KNO}_3}, \text{M}$	1,42	1,38	1,57	2,14
$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \text{M}$	0,001	0,02	0,1	0,2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5, \text{M}$	1,751	1,740	1,700	1,653

Нарушение количественных соотношений теории Аррениуса вследствие ион-ионного взаимодействия проявляется также в том, что различные методы определения степени диссоциации α дают несовпадающие результаты. Так, α можно рассчитать по уравнению (1.2.1), зная изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Далее, поскольку электропроводность раствора зависит от концентрации свободных ионов и, следовательно, от степени диссоциации, α можно определить из измерений 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 величине разности потенциалов соответствующей цепи. Расхождения в значениях 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 $\alpha > 1$.

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. Брёнstedом и получил название метода постоянной ионной среды.

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».

Идеи о взаимодействии ионов с растворителем как о причине диссоциации высказывали И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, А. Вернер и другие ученые. Постепенно выкристаллизовалось фундаментальное понятие о *сольватации* как причине образования и стабильности ионов в растворе. Позднее сольватацию стали разделять на первичную и вторичную. *Первичная сольватация* определяется прочным связыванием ионом молекул растворителя и характеризуется *числом сольватации*, т. е. числом молекул растворителя, непосредственно связанных с ионом. *Вторичная сольватация* (ее характеризуют, соответственно, числом вторичной сольватации) является результатом электростатического взаимодействия ионов и молекул растворителя, приводящего лишь к некоторой разупорядоченности в расположении последних. Было высказано предположение об образовании в растворах электролитов ионных пар и более сложных анион-карионных ассоциатов, отличных от недиссоциированных молекул растворяющего вещества. Попытки количественно учесть ион-дипольное и ион-ионное взаимодействия неоднократно предпринимались начиная с 30-х годов XX столетия и привели к формированию современных теорий растворов электролитов.

1.5. Спектроскопические методы исследования строения растворов электролитов

Прогресс в развитии учения о растворах электролитов стал возможен благодаря применению физических, прежде всего — спектроскопических методов экспериментального исследования и методов математического моделирования, получивших особое развитие во второй половине XX в.

Все классические экспериментальные методы изучения растворов электролитов, рассмотренные в разделе 1.1 и применяемые и в настоящее время, дают информацию «интегрального» характера: определяемые из опыта величины обусловливаются

коллективными свойствами существующих в растворе подсистем (таковыми наряду с ионами являются молекулы растворителя в сольватных оболочках, свободные молекулы растворителя, ионные пары и кластеры — более сложные ассоциаты).

Ряд современных методов, например акустическая спектроскопия (спектроскопия ультразвукового поглощения) и измерения сжимаемости жидкостей под давлением, также дают информацию усредненного характера. Измерения сжимаемости на основе определения скорости ультразвука в жидкой среде можно проводить только при условии отсутствия тепловых эффектов. Сжимаемость раствора β связана с производной объема раствора V по давлению p при постоянной температуре T уравнением

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.5.1)$$

Если предположить, что молекулы растворителя в первичной сольватной оболочке и ионы не сжимаются под давлением, то из сопоставления сжимаемости раствора и чистого растворителя можно оценить сумму первичных чисел сольватации катиона и аниона.

Однако основная задача современных физических методов состоит в установлении состояния отдельных частиц в растворах, т. е. в получении микроскопической информации, необходимой для построения физически обоснованных моделей равновесных и динамических свойств растворов. Параметры физических моделей, как правило, непосредственно связаны с геометрией отдельных частиц (например, с размером иона) или их ансамблей (например, с первичным числом сольватации, характеризующим количество прочно связанных с ионом молекул растворителя).

В некоторых моделях ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в качестве параметра используется также величина диэлектрической проницаемости растворителя. Такие модели называют континуальными, так как они рассматривают растворитель как непрерывную среду — континуум. Этот параметр зависит от состава и концентрации раствора и от температуры вследствие изменения состояния дипольных (в общем случае — мультипольных) молекул растворителя.

Спектроскопические методы исследования растворов (табл. 1.1) оперируют характеристиками поглощения или рассеяния направляемого на систему излучения. Все частицы в растворе находятся в непрерывном движении, которое происходит в водных растворах с частотами до 10^{12} Гц (соответствующие таким часто-

Таблица 1.1. Физические методы исследования растворов

Метод	Частотный диапазон, Гц	Явления и параметры, к которым чувствителен сигнал
Акустическая спектроскопия	Ультразвуковое излучение, до 10^6	Сжимаемость, мольные объемы
Ядерный магнитный резонанс, ЯМР (NMR)	Радиочастоты, 10^7 – 10^9	Числа сольватации, подвижности, ассоциация ионов, ориентационные эффекты
Электронный парамагнитный (спиновый) резонанс, ЭПР (ESR)	Радио- и микроволновое излучения, до 10^{11}	Водородные связи, гидрофобные взаимодействия
Диэлектрическая спектроскопия	Микроволновое излучение, 10^9 – 10^{12}	Диэлектрическая проницаемость
Оптическая спектропсия: спектрофотометрия в УФ-видимой области (UV-vis) ИК- и рамановская спектроскопия (IR-, Raman)	10^{13} – 10^{15} Около 10^{15} (длины волн 200–900 нм) 10^{13} – 10^{14} (обратные длины волн 300–3000 см $^{-1}$)	Ионная ассоциация, взаимодействия с переносом заряда Числа сольватации, конфигурации ассоциатов, природы ковалентного связывания, группы симметрии
Спектроскопия Мёссбауэра	γ -Излучение, 10^{17} – 10^{19} (энергии 10^3 – 10^5 эВ)	Строение ближайшей координационной сферы ионов «мёссбауэровских» элементов
Дифракционные методы: рентгеновская (XRD), электронная (ED), нейтронная (ND) дифрактометрия	10^{15} – 10^{20} (энергии 10^1 – 10^6 эВ)	Межатомные расстояния, координатные числа атомов, радиальные функции распределения

там времена — времена релаксации — являются важной характеристикой строения растворов). Только методы, использующие более высокочастотное излучение (до дальней ИК-области), могут дать неусредненную по времени картину состояния ионов и молекул воды. Аналогичную информацию для более медленных подсистем (например, ряда ассоциатов) можно получить при частотах от 10^9 Гц. Для многих так называемых апротонных растворителей характерные частоты ниже, чем для воды, поэтому границы частотных диапазонов оказываются иными.

В табл. 1.1 наряду с частотами в герцах в некоторых случаях указаны спектральные диапазоны в традиционных для данного метода единицах длин волн (нанометры, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и энергий (электронвольты, $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), а также в обратных сантиметрах. Изменение частоты на 1 см^{-1} соответствует изменению энергии на $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$. В табл. 1.1 приведены принятые в отечественной и зарубежной литературе сокращения для обозначения экспериментальных методов.

Интерпретация спектров требует привлечения модельных представлений, специфичных для каждого метода. При этом всегда возникает проблема выявления различий между связанными в сольватные оболочки и свободными молекулами растворителя, так как свойства свободных молекул также изменяются в результате введения электролита.

Надежные спектроскопические данные могут быть получены, как правило, лишь в достаточно концентрированных растворах, и распространение выводов на разбавленные растворы не всегда правомерно.

Фундаментальной проблемой является выделение эффектов, относящихся к отдельным совместно присутствующим в растворе ионам, особенно при их возможном взаимно компенсирующем воздействии на свойства раствора (растворителя). Для этого обычно проводят сравнительное исследование серий растворов, отличающихся природой только одного типа ионов. Часто трактовку результатов спектроскопических измерений удается сделать более однозначной, применив их к системам, моделирующим растворы электролитов, — твердым кристаллосольватам, частично сольватированным ионам, связанным с полиэлектролитными мембранными или матрицами из инертных газов (солватированные ионы в газовой фазе). В ряде случаев разрешение линий в спектрах удается повысить при частичном изотопном замещении молекул растворителя (например, в смесях H_2O и D_2O), при котором химические свойства растворителя изменяются мало.

Дополнительно сопоставляют экспериментальные спектральные результаты с квантово-химическими расчетами высокого уровня, относящимися к отдельным ионам и ансамблям сравнительно простого строения.

Для применения спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядра изучаемых ионов обязательно должны обладать ненулевым магнитным моментом, а соответствующие ионы — диамагнитными свойствами (наличие неспаренных электронов); имеются также некоторые ограничения, связанные с природой исследуемых систем, впрочем менее жесткие, чем в других спектроскопических методах.

Характерные частоты в ЯМР-спектроскопии достаточно малы по сравнению с частотами большинства релаксационных процессов в растворах, поэтому отклики относятся к усредненным по времени состояниям. Состояния воды в первичных сольватных оболочках, второй координационной сфере и в форме свободных молекул различимы методами ^1H - и ^{17}O -ЯМР только в случае аквакомплексов полизарядных ионов. Числа гидратации, определяемые из спектров ЯМР, как правило, ниже, чем по данным других методов. ЯМР-спектроскопия может быть реализована в низкотемпературных режимах, т. е. в условиях снижения характерных частот релаксации.

К широко применяемым относятся также дополняющие друг друга методы оптической колебательной спектроскопии: инфракрасной (поглощение, обусловленное изменениями дипольных моментов в результате колебаний) и рамановской (рассеяние, связанное с изменением поляризуемости). Надежное отнесение спектральных полос возможно для колебаний в молекулах воды и органических растворителей (частотный диапазон 500–4000 см⁻¹), а также для колебаний металлов — кислород в гидратированных катионах (300–500 см⁻¹). Спектры аprotонных растворителей имеют более простое строение (меньшее число характеристических колебаний и, следовательно, полос поглощения), чем спектры растворителей, образующих водородные связи. Поэтому их легче интерпретировать и определять интегральные интенсивности. Рамановская спектроскопия с использованием поляризованного света дает непосредственную информацию о симметрии (форме) частиц. Принципиальным отличием колебательной спектроскопии от спектроскопии ЯМР является возможность фиксировать состояния частиц в реальном времени их жизни благодаря более высоким частотам применяемого излу-

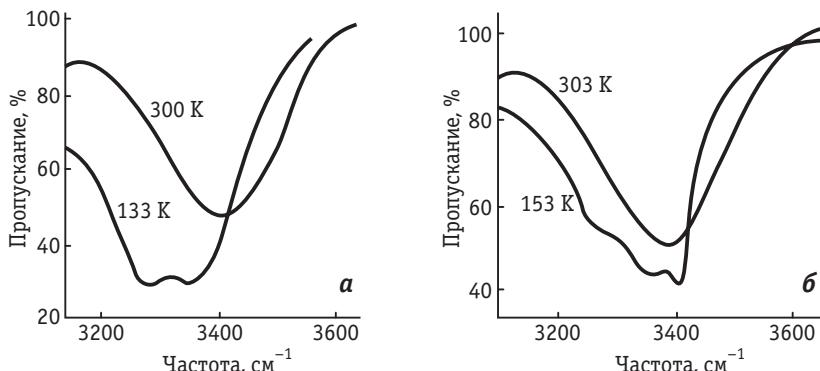


Рис. 1.2. ИК-спектры, характеризующие колебания О–Н в концентрированных растворах:

a — 9 М $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ в воде; *б* — 4 М LiI в метаноле

чения. Числа сольватации по данным колебательной спектроскопии, как и по данным ЯМР, оказываются заниженными.

Различия частот колебаний свободных и связанных в сольватных оболочках молекул растворителя не всегда удается надежно зафиксировать непосредственно в растворах. Наибольшие изменения частот наблюдаются при образовании водородных связей (типичных, например, для сольватных оболочек ряда анионов), важную дополнительную информацию о которых дают сравнительные исследования дейтерированных препаратов и измерения в замороженных растворах.

На рис. 1.2 показаны примеры расщепления полос валентных колебаний О–Н в гидроксильных группах воды (*а*) и метанола (*б*) при снижении температуры. Полосы в области $\approx 3400 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям в молекулах растворителя, связанных водородной связью с анионом. Основанием для этого заключения является смещение таких полос при изменении природы аниона. Соответственно, вторая полоса в области $3200\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям О–Н в свободных молекулах растворителя. В метаноле (рис. 1.2, *б*) удается достичь еще более высокого разрешения и зафиксировать еще одну, а иногда и несколько полос, относящихся к особым состояниям спирта в сольватной оболочке анион-катионных ассоциатов. При высоком разрешении колебательная спектроскопия позволяет, таким образом, устанавливать наличие сольватного разделения в ионных парах.

Для исследования колебаний в молекулах сольватных оболочек катионов чаще используют рамановскую спектроскопию в частотном диапазоне $300\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. Так, например, для октаэдри-

ческого окружения катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ характерны три типа колебаний Al–O, только одно из которых является поляризуемым (пик при 526 см^{-1} на рис. 1.3, б). Из таких спектров можно точно определить группу симметрии и рассчитать геометрию сольватной оболочки.

Информацию о колебаниях в низкочастотном диапазоне (от 10 см^{-1}), особенно важную при наличии в растворах тяжелых атомов, можно получать также методами квазиупругого и неупругого нейтронного рассеяния, дополняющими методы оптической спектроскопии. В этом спектральном диапазоне (20 – 250 см^{-1}) происходят и некоторые характеристические колебания растворителя (например, с участием водородных связей). Энергии связи, рассчитываемые из колебательных спектров, можно рассматривать как показатель степени ковалентности и непосредственно использовать для расчета энергетических характеристик сольватации.

Спектроскопию поглощения в УФ-видимой области часто называют электронной спектроскопией поглощения, указывая таким образом чувствительность к электронной подсистеме. Она применима только для окрашенных растворов и наиболее информативна в тех случаях, когда изменения состояния частиц приводят к появлению новых полос поглощения или существенным изменениям коэффициентов экстинкции. В отличие от других спектроскопических методов спектрофотометрия имеет ограничения по концентрации сверху ($0,01$ – $0,1\text{ M}$). С привлечением спектрофотометрии определено большое число констант ионной ассоциации. Измерения в видимой области (чаще всего при «натриевой» длине волны 589 нм) используют также для определения коэффициентов преломления жидкостей и последующего расчета так называемых оптических диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{\text{оп}}$. Величины $\epsilon_{\text{оп}}$ для одних и тех же систем всегда ниже, чем статические диэлектрические проницаемости ϵ , определяемые при низких частотах. Первые характеризуют релаксацию только электронной подсистемы, вторые — диэлектрической среды в целом.

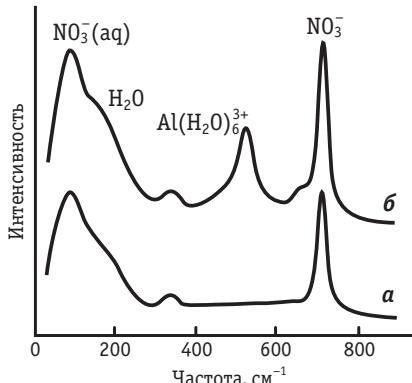


Рис. 1.3. Рамановские спектры водного раствора $3\text{ M Al}(NO_3)_3$:
а — в неполяризованном, б — в поляризованном свете

Наиболее подробную информацию о диэлектрических свойствах растворов и растворителей дает диэлектрическая спектроскопия, которая оперирует с откликами этих систем на изменения внешнего электрического поля. При наложении полей переменной частоты (nano- и пикосекундные диапазоны) определяют частотные зависимости диэлектрической проницаемости, экстраполяцией которых к нулевой частоте можно получить ϵ . Для многих растворителей сложного строения из частотной зависимости диэлектрической проницаемости можно косвенно (в рамках определенных моделей) получать и другую информацию, например определять поляризации и времена релаксации разных сосуществующих подсистем. Косвенную информацию о сольватации дают также зависимости эффективной диэлектрической проницаемости и характера ее частотной зависимости от концентрации раствора электролита. Обычно имеет место снижение диэлектрической проницаемости и времени релаксации с ростом концентрации растворов, однако известны и примеры обратных зависимостей.

Дифрактометрические методы обеспечивают получение практически прямой информации о пространственном распределении частиц, по крайней мере в концентрированных растворах ($0,1\text{--}1\text{ M}$), обладающих свойством квазикристалличности. Соответственно, они применимы в основном для соединений с высокой растворимостью. Использование рентгеновской и электронной дифрактометрии ограничено также резким снижением чувствительности этих методов с уменьшением порядкового номера элемента (например, эти методы не чувствительны к протонам). Затруднения возникают и при наличии тяжелых атомов в составе растворителя.

Положения атомов водорода можно определять только методом нейтронной дифрактометрии для дейтерированных систем, хотя в твердых кристаллогидратах такая возможность появляется и для протия. В случае нейтронного рассеяния, происходящего на ядрах, а не на электронах, систематической зависимости рассеяния от порядкового номера элемента не существует (высока, например, чувствительность к ионам лития и никеля).

Рассмотрим общий принцип получения структурной информации из дифрактометрических данных по зависимости интенсивности рассеянного раствором (кристаллом) излучения \mathcal{I} от пространственного угла Ω . Такую зависимость выражают в виде функции

$$\frac{d\mathcal{I}}{d\Omega} = N \left[\sum_i [c_i f_i^2(k)] + F_T(k) \right], \quad (1.5.2)$$

где N — число атомов (атомных ядер) в изучаемом образце; c_i — их молярные концентрации; $f_i(k)$ — собственная амплитуда рассеяния каждого вида атомов; k — пространственная координата; $F_T(k)$ — структурная функция изучаемой среды.

Функция $F_T(k)$ имеет вид:

$$F_T(k) = \sum_i \sum_j \{c_i c_j f_i(k) [\mathcal{S}_{i,j}(k) - 1]\}, \quad (1.5.3)$$

где $\mathcal{S}_{i,j}(k)$ — парциальные структурные факторы для атомов i и j .

Например, для изотопно чистой воды из $F_T(k)$ необходимо выделить три парциальных структурных фактора — \mathcal{S}_{00} , \mathcal{S}_{0H} и \mathcal{S}_{HH} . Если в воде растворен электролит МА, то число атомов разного типа увеличивается до четырех, а число независимых структурных факторов — до десяти, так как дополнительно появляются факторы \mathcal{S}_{MA} , \mathcal{S}_{MM} , \mathcal{S}_{AA} , \mathcal{S}_{MO} , \mathcal{S}_{MH} , \mathcal{S}_{AO} и \mathcal{S}_{AH} . Естественно, при этом задача выделения парциальных вкладов из функции $F_T(k)$ существенно усложняется.

Если факторы $\mathcal{S}_{i,j}$ определены, то можно рассчитать индивидуальные парные корреляционные функции $g_{i,j}(r)$ (r — расстояние между i -м и j -м атомами), применяя метод фурье-преобразования:

$$g_{i,j}(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 N r} \int_0^\infty [\mathcal{S}_{i,j}(k) - 1] k \sin(kr) dk, \quad (1.5.4)$$

где V — объем системы.

При невозможности выделения $\mathcal{S}_{i,j}(k)$ ограничиваются нахождением общей парной корреляционной функции $\mathcal{G}(r)$:

$$\mathcal{G}(r) = \frac{V}{2\pi^2 N r} \int_0^\infty F_T(k) \sin(kr) dk. \quad (1.5.5)$$

Пример зависимости хода парных корреляционных функций от природы лантанидного катиона приведен на рис. 1.4.

Парные корреляционные функции — чрезвычайно важная информация, доступная для прямого экспериментального определения и в то же время непосредственно используемая в модельных расчетах (см. раздел 3.8). Поэтому, несмотря на значительные методические сложности и ограничения, дифракционные методы используются все более широко.

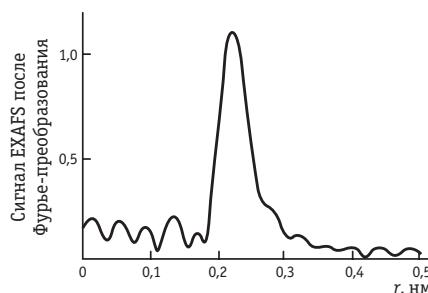
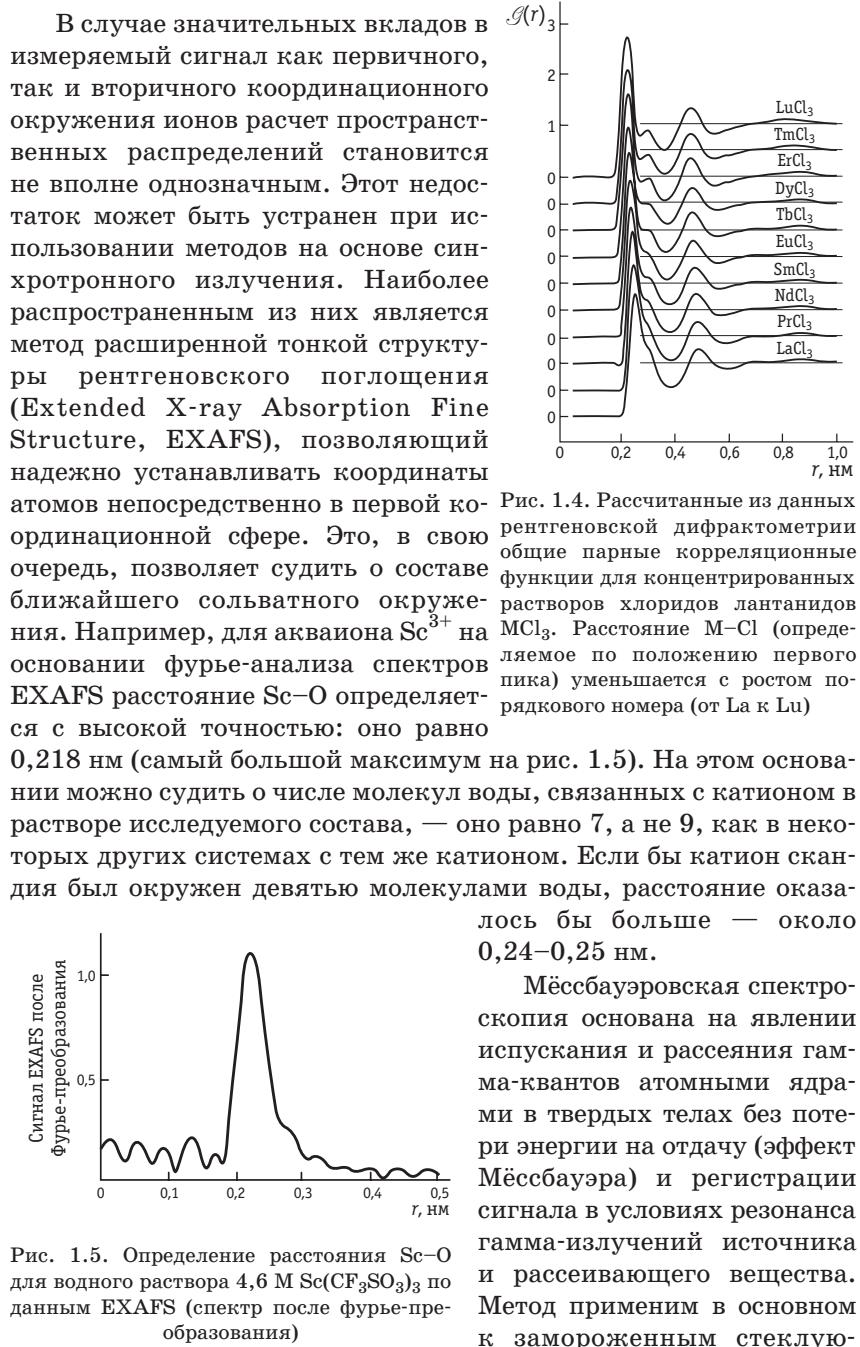


Рис. 1.5. Определение расстояния Sc–O для водного раствора 4,6 M $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ по данным EXAFS (спектр после фурье-преобразования)

щимся растворам и чувствителен к элементам с достаточно высоким содержанием природного гамма-излучающего изотопа, в первую очередь ^{57}Fe , ^{119}Sn и ^{99}Ru . Стеклование требует, как правило, введения высоких концентраций посторонних электролитов, например солей лития.

Метод спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса, чувствительный к состояниям радикалов, применим для косвенного сопоставления свойств растворителей. В них вводят органические добавки, из которых генерируют радикалы. ЭПР-отклик радикалов зависит от характера их взаимодействия с растворителем, (например, в протонных средах — от энергии образующихся водородных связей). Метод ЭПР позволяет исследовать сравнительно широкий круг парамагнитных ядер и может быть в некоторых случаях использован по аналогии с методом ЯМР для валентных состояний, к которым ЯМР не чувствителен.

Косвенным методом исследования сольватации является масс-спектроскопия. В этом случае объектом является не раствор, а ионы, образованные в результате лучевого воздействия (быстрые протоны, электроны, альфа-частицы) непосредственно в камере масс-спектрометра в присутствии паров растворителя. Таким образом получают информацию о свойствах единичных сольватированных ионов (в отсутствие вторичной сольватной оболочки) при разных давлениях пара и температурах. В масс-спектроптических экспериментах удалось, например, установить, что теплота первичной гидратации составляет около 70–75% от общей теплоты гидратации ионов, а в ряде систем зафиксировать ковалентные взаимодействия молекул растворителя с ионами.

В последние десять лет интенсивно развиваются различные спектроскопические методы, основанные на комбинации излучений высокой и низкой частот. Наиболее информативными всегда оказываются исследования с привлечением нескольких независимых физических и термодинамических методов. При этом надо учитывать, что термодинамические методы характеризуют макроскопические свойства раствора. Эти свойства могут быть смоделированы (рассчитаны) с использованием микроскопической информации о строении раствора, в том числе парных корреляционных функций. Взаимосогласованность результатов служит критерием справедливости используемых моделей таких сложнейших систем, какими являются растворы электролитов.

ГЛАВА 2. ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. Механизмы образования растворов электролитов

Термин *электролитическая диссоциация* подразумевает образование ионов в растворе из нейтральных молекул растворяющего вещества. Однако часто ионы существуют уже до растворения¹. 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 близкими, 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 молекул². Так, например, при растворении в воде газообразного HCl 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.

¹ Вещества, содержащие ионы в исходном состоянии, иногда называют *ионофорами*, или истинными электролитами.

² Вещества, образующие ионы лишь при растворении, называют *ионогенами*, или потенциальными электролитами.

2.2. 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 М. Борном (1920 г.). Рассмотрим два противоположно заряженных иона, составляющих данную кристаллическую решетку, которые имеют абсолютные заряды $z_1 e_0$ и $z_2 e_0$ (e_0 — элементарный заряд) и находятся друг от друга на расстоянии r . Силу электростатического взаимодействия (притяжения) между этими ионами можно определить по закону Кулона:

$$F_{\text{эл}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (2.2.1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, равная $0,88542 \cdot 10^{-11} \Phi/\text{м}$.

Можно предположить, что первый ион закреплен в положении $r = 0$, а сила $F_{\text{эл}}$ действует на второй ион в направлении первого иона (рис. 2.1). Поскольку направление силы $F_{\text{эл}}$ противоположно направлению оси r , то $F_{\text{эл}} < 0$. Одновременно на ионы действует сила отталкивания $F_{\text{от}}$, обусловленная взаимодействием электронных оболочек и не позволяющая ионам бесконечно близко подойти друг к другу.

Предположим, что сила $F_{\text{от}}$ также приложена ко второму иону. Поскольку направление этой силы совпадает с направлением оси r , то $F_{\text{от}} > 0$. Силу $F_{\text{от}}$ можно представить в виде

$$F_{\text{от}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad (2.2.2)$$

где B и n — константы, причем $n > 1$.

Таким образом, суммарная сила взаимодействия ионов равна

$$F = F_{\text{эл}} + F_{\text{от}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}. \quad (2.2.3)$$

По определению, $F = -\frac{dU}{dr}$, где

U — потенциальная энергия системы. Поэтому, интегрируя величину

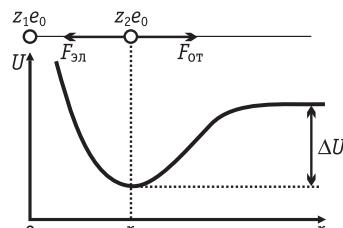


Рис. 2.1. К расчету энергии взаимодействия двух ионов

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 (см. рис. 2.1):

$$\Delta U = - \int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n}. \quad (2.2.4)$$

Константу B можно рассчитать по уравнению (2.2.3), так как в равновесном состоянии, когда $r=r_0$, $F=0$. Следовательно,

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

а уравнение (2.2.4) можно переписать в виде

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (2.2.5)$$

Формула (2.2.5) получена для одной пары ионов. Чтобы перейти к энергии кристаллической решетки, рассчитываемой на моль вещества, необходимо умножить ΔU на число Авогадро N_A и учесть взаимодействие между всеми ионами, которое определяется их взаимным расположением в объеме решетки. Последняя поправка эквивалентна введению еще одного множителя A — так называемой *константы Маделунга*, которая зависит от типа кристаллической решетки. Например, для хлорида натрия

$$A = 1,7476.$$

Таким образом, модель Борна, связывающая свободную энергию кристаллической решетки с потенциальной энергией взаимодействия образующих ее ионов, приводит к формуле¹

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (2.2.6)$$

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

Для NaCl $n=7,5$; для других солей значение n колеблется от 5 до 12.

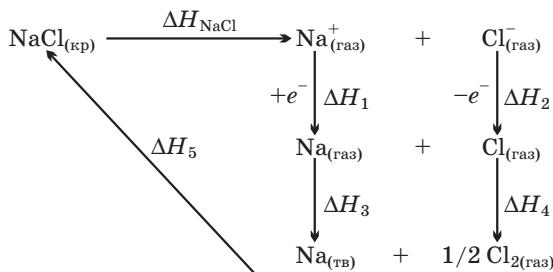
¹ В конденсированных системах энергия электростатического взаимодействия существенно больше, чем энтропийный фактор $T\Delta S$ и работа расширения $p\Delta V$, поэтому $\Delta U \approx \Delta G$.

Расчет по формуле (2.2.6) показывает, что для хлорида натрия энергия кристаллической решетки составляет

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{7,5}\right) = \\ = 7,624 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \approx 762 \text{ кДж/моль.}$$

Столь же значительные величины получаются и для других солей.

Для оценки точности формулы (2.2.6) представляет интерес сопоставить ΔG_{NaCl} с изменением энталпии 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 энталпии ΔH_2 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 (2.2.6).

В табл. 2.1 представлены данные по изменению энталпии при разрушении кристаллических решеток ряда галогенидов щелочных металлов.

Таблица 2.1. 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

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

$$K = c_{H_2O} \exp\left(-\frac{\Delta G_{NaCl}}{RT}\right) \approx \frac{1000}{18} \exp\left(-\frac{760 \cdot 1000}{8,315 \cdot 298}\right) \approx 10^{-131,4} \text{ моль/л},$$

и, следовательно, согласно формуле (1.2.4), степень диссоциации для 0,01M раствора была бы равна

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{10^{-131,4} \cdot 10^2} \approx 10^{-64,7}.$$

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

2.3. 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 в себя электростатическое взаимодействие ионов, которое неизбежно сказалось бы уже при введении в растворитель второго и каждого последующего ионов. Чтобы избежать этого осложнения, раствор нужно поддерживать электронейтральным, т. е. вводить в него соответствующее количество ионов противоположного знака, а взаимное притяжение катионов и анионов элиминировать достаточным (теоретически бесконечным) разбавлением раствора.

Наиболее простая модель для оценки энергии сольватации была предложена М. Борном. Согласно этой модели, ион рассмат-

ривается как заряженный шарик радиуса r_i , а растворитель — как сплошная однородная среда (континуум) 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. 2.2). 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, действующая на каждый из двух зарядов q_1 и q_2 (с учетом знака), находящихся в среде с диэлектрической постоянной ϵ на расстоянии r , равна:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}. \quad (2.3.1)$$

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

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}. \quad (2.3.2)$$

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

$$\varphi = - \int_{\infty}^{r_i} X dr = - \int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i}, \quad (2.3.3)$$

где нижний предел интегрирования соответствует выбору нулевого потенциала на бесконечно большом расстоянии от рассматриваемой сферы. Из уравнения (2.3.3) вытекает следующая формула для работы зарядения сферы:

$$W = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i}. \quad (2.3.4)$$

В соответствии с формулой (2.3.4), для работ W_1 и W_3 получаем выражения

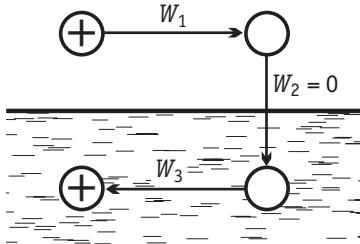


Рис. 2.2. Схема для расчета энергии сольватации иона по модели Борна

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

где $z_i e_0$ — заряд иона.

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

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (2.3.5)$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса—Гельмгольца, согласно которому

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (2.3.6)$$

то из уравнения (2.3.5) можно получить также выражение для энталпии сольватации:

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right). \quad (2.3.7)$$

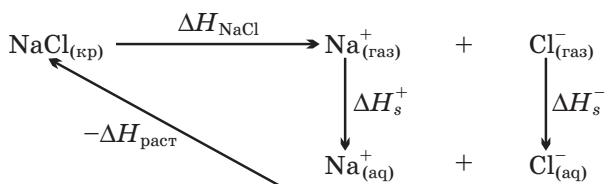
Уравнение (2.3.7) называют *уравнением Борна—Биррума*. Результаты расчета по формулам (2.3.5) и (2.3.7) для гидратации катионов щелочных металлов и анионов галогенов представлены в табл. 2.2.

Энергии гидратации, рассчитанные по модели Борна, весьма значительны и достаточны для разрушения кристаллической решетки при образовании растворов электролитов. Этот наиболее важный качественный вывод из теории Борна показывает, что основной причиной образования и устойчивости растворов электролитов служит сольватация ионов. К этому выводу можно прийти также, не производя расчетов, а сопоставляя формулы (2.2.6) и (2.3.5). 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 скомпенсирует энергию разрушения решетки кристалла.

Для количественной проверки теории сольватации Борна удобно воспользоваться следующим приемом. Сложим энталпии гидратации катиона и аниона, приведенные в табл. 2.2, и сравним полученную величину с тепловым эффектом сольватации соответствующей соли, вычисленным из термодинамического цикла. Например, для хлорида натрия

Таблица 2.2. Свободные энергии Гиббса и энталпии гидратации, рассчитанные по модели Борна при 25 °C

Ион	r_l (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



где $\Delta H_{\text{раст}}$ — тепловой эффект растворения, экстраполированный на бесконечно разбавленный раствор соли.

Из этого цикла для теплового эффекта сольватации хлорида натрия получаем:

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

Аналогичным способом можно рассчитать ΔH_s и для других солей. Экспериментальные и рассчитанные по Борну величины ΔH_s для хлоридов щелочных металлов сопоставлены в табл. 2.3.

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. Поэтому были предприняты неоднократные попытки уточнить теорию сольватации Борна (Бернал и Фаулер; Уэбб; ван-Аркель и де-Бур; Эли и Эванс; Фрэнк и Венн и др.). Некоторые из них проводились в рамках все того же континуального подхода (например, поправки на уменьшение диэлектрической постоянной растворителя вблизи иона за счет более жесткой ориентации диполей в поле иона, а также учет работы сжатия растворителя при введении в него электролита — эффек-

Таблица 2.3. ΔH_s при гидратации хлоридов щелочных металлов при 25 °C

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

та электрострикции). Предлагались также поправки, основанные на учете реальных микроскопических свойств дипольных жидкостей, например тетраэдрической структуры воды и энергии ее разрушения в ходе сolvатации. Детализация микроскопического строения растворов, развитие молекулярно-статистических теорий и расчетных методов позволяют в настоящее время использовать значительно более сложные модели и во многих случаях устранить различия между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ (см. раздел 3.8). Однако при детальной проверке этих моделей встает задача экспериментального определения энергии сolvатации отдельного иона, так как при суммировании рассчитанных величин ΔH_s^+ и ΔH_s^- ошибки, обусловленные недостатками моделей, могут скомпенсироваться.

2.4. Реальная и химическая энергии сolvатации

Предположим, что металл M погружен в раствор соли этого металла и между электродом и раствором установилось электрохимическое равновесие. Между точкой 1 вблизи металла и точкой 2 вблизи раствора (рис. 2.3) существует измеряемая разность потенциалов $\Delta_m^p \psi$ — так называемый *вольта-потенциал* металла/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 это работу $\Delta G_{\text{ион}}$. Образовавшиеся в результате ионизации электроны введем обратно в металл. Полученный за счет этого выигрыш энергии составит zW_e ,

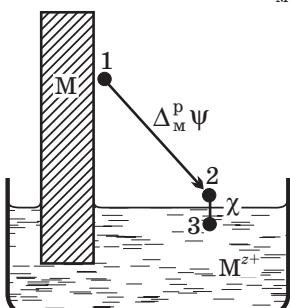


Рис. 2.3. Схема для расчета реальной энергии сolvатации иона

где W_e — работа выхода электрона из металла. Ионы металла M^{z+} из точки 1 переведем в точку 2. Поскольку между

этими точками существует разность потенциалов $\Delta_{\text{M}}^{\text{p}} \psi$, то при этом будет затрачена работа $N_A z e_0 \Delta_{\text{M}}^{\text{p}} \psi = zF \Delta_{\text{M}}^{\text{p}} \psi$, где $F = e_0 N_A$ — число Фарадея.

Далее ионы металла внесем в раствор. Соответствующий этому процессу энергетический эффект равен так называемой *реальной энергии сольватации* ионов M^{z+} — $\Delta G_s^{(\text{реал})}$. Для завершения цикла перенесем ионы M^{z+} из раствора в металл, что в условиях равновесия не требует совершения работы. По закону Гесса,

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} - zW_e + zF \Delta_{\text{M}}^{\text{p}} \psi + \Delta G_s^{(\text{реал})} = 0,$$

и, следовательно,

$$\Delta G_s^{(\text{реал})} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + zW_e - zF \Delta_{\text{M}}^{\text{p}} \psi. \quad (2.4.1)$$

Все величины в правой части уравнения (2.4.1) 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. В табл. 2.4 приведены значения $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ для некоторых ионов, рассчитанные по наиболее надежным данным Дж. Рэндлса.

В литературе используется также приведенная шкала, в которой за ноль принимаются термодинамические величины для иона водорода. Расчеты любых энергий в такой шкале основаны на последовательном рассмотрении сольватации кислот и солей. Например, из свободной энергии (или энталпии) для HCl определяют парциальные величины для хлорид-иона. Затем используют их в комбинации с данными для NaCl и определяют таким образом парциальные величины для катиона натрия и т. д.

Таблица 2.4. Свободные энергии Гиббса гидратации для некоторых ионов, рассчитанные по уравнению (2.4.1) и (в скобках) полученные в приведенной шкале с использованием масс-спектрометрических данных для иона H^+

Катион	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$-\Delta G_s^{(\text{реал})}$, кДж/моль	1089 (0)	511 (-575)	411 (-680)	337 (-752)	316 (-775)	284 (-798)
Анион	F^-		Cl^-		Br^-	
$-\Delta G_s^{(\text{реал})}$, кДж/моль	414 (-675)		296 (-800)		271 (-826)	

Выбор в качестве точки отсчета именно иона водорода определяется тем обстоятельством, что для него возможно относительно точное экспериментальное определение $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ методом масс-спектрометрии. Оно основано на измерении свободных энергий и теплот образования кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (n от 1 до 6) и последующей экстраполяции к $n \rightarrow \infty$. С использованием этой величины приведенная шкала может быть трансформирована в абсолютную. Соответствующие численные значения (в скобках) сопоставлены в табл. 2.4 с результатами расчетов по уравнению (2.4.1). Величина $\Delta G_s^{(\text{реал})}$, полученная экстраполяцией масс-спектрометрических данных для H^+ (1104 кДж/моль), находится в хорошем согласии с независимым определением работы выхода протона из разбавленных растворов (1096 кДж/моль).

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. 2.3), отражает не только ион-дипольное взаимодействие, но и электрическую работу, которая для моля i -х 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* $\Delta G_s^{(\text{хим})}$. Таким образом, реальная и химическая энергии сольватации связаны соотношением

$$\Delta G_s^{(\text{реал})} = \Delta G_s^{(\text{хим})} + z_i F \chi. \quad (2.4.2)$$

Экспериментально можно определить только $\Delta G_s^{(\text{реал})}$; величины $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ и $z_i F \chi$ опытному определению недоступны. С другой стороны, все модельные методы расчета дают $\Delta G_s^{(\text{хим})}$, и, следовательно, строгая экспериментальная проверка этих моделей невозможна. Поэтому необходимо добиться согласованности результатов в рамках различных модельных расчетов. Один из способов такого согласования обычно основывается на чисто модельном расчете химической энергии гидратации иона. Другой способ состоит в разложении экспериментальной величины $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ на два слагаемых, причем правило, по которому производится такое разложение, основывается на другом модельном предположении. Так, например, в методе Бернала и Фаулера принимается, что для ионов K^+ и F^-

$$\Delta H_s^{+(\text{хим})} = \Delta H_s^{-(\text{хим})} = \frac{\Delta H_s^{(\text{KF})}}{2},$$

поскольку эти ионы имеют приблизительно одинаковые радиусы (см. табл. 2.2). Однако величины $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ для одного и того же иона, рассчитанные разными методами, иногда различаются более чем на 100 кДж/моль. При постоянной и известной $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ в соответствии с уравнением (2.4.2) 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. Это означает, что диполи воды преимущественно ориентированы атомами кислорода в направлении воздушной фазы. Поэтому в настоящее время наиболее точные значения $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ можно рассчитать по уравнению (2.4.2), используя опытные $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ и значения χ , полученные 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, табл. 2.4 и уравнение (2.4.2), можно построить зависимость $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ от обратного кристаллографического радиуса катионов и анионов (рис. 2.4). 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 $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ на ΔH_s^+ и ΔH_s^- . Для более строгого учета эффекта асимметрии в современных моделях молекулы воды рассматривают не как диполи, а как квадрупольи. Таким образом, проблема разделения общих термодинамических величин, характеризующих процесс растворения, требует использования нетермодинамических (микроскопических) предположений.

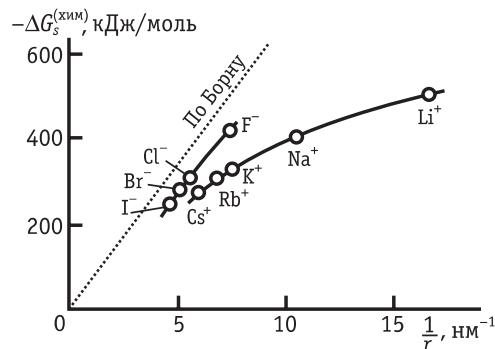


Рис. 2.4. Зависимость химической энергии гидратации от обратного радиуса иона

2.5. Энтропия сольватации ионов

Вследствие электронейтральности молекулы соли общий заряд входящих в нее катионов всегда равен по абсолютной величине общему заряду анионов. Поэтому, как следует из уравнения (2.4.2), реальная и химическая энергии сольватации соли совпадают. Таким образом, суммируя величины $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ для катионов и анионов, можно получить свободные энергии сольватации соли, а затем сопоставить их с соответствующими теплотами сольватации. Такое сопоставление для фторидов щелочных металлов в воде приведено в табл. 2.5.

Разность $\Delta H_s^{(\text{соли})} - \Delta G_s^{(\text{соли})} = T\Delta S_s^{(\text{соли})}$ позволяет рассчитать энтропии сольватации $\Delta S_s^{(\text{соли})}$ (см. табл. 2.5). Энтропии гидратации солей отрицательны. Отсюда следует, что при введении ионов структура воды становится более упорядоченной из-за ориентирующего действия ионов на ближайшие к иону диполи воды. Энтропии сольватации отдельных ионов экспериментально определить невозможно. Чтобы разделить суммарные величины $\Delta S_s^{(\text{соли})}$ на составляющие их энтропии ΔS_s^+ и ΔS_s^- , пользуются модельными допущениями. В частности, в рамках модели Борна, как следует из уравнений (2.3.5) и (2.3.7), энтропия сольватации отдельного иона

$$\Delta S_s^{(i)} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0^2 r_i} \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (2.5.1)$$

Поскольку диэлектрическая постоянная воды уменьшается с ростом температуры¹, то в качественном согласии с опытом формула (2.5.1) приводит к отрицательным значениям ΔS_s . Однако

Таблица 2.5. Энталпии, свободные энергии Гиббса и энтропии гидратации фторидов щелочных металлов при 25 °C

Соль	$-\Delta H_s$, кДж/моль	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-T\Delta S_s$, кДж/моль	$-\Delta S_s$, Дж/(моль · 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

¹ В широком интервале температур справедливо следующее полиномиальное описание: $\epsilon(T) = a + bT + cT^2$, где $a = 249,21$, $b = -0,79069$, $c = 0,00073$.

Таблица 2.6. Рассчитанные по Борну и экспериментальные (в скобках) величины парциальных энтропий гидратации ионов при 25 °C, Дж/(К · моль).

Катион	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
-ΔS _s ⁽ⁱ⁾	(153)	46 (164)	35 (133)	27 (96)	25 (87)	22 (81)
Анион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻		
-ΔS _s ⁽ⁱ⁾	34 (115)	24 (53)	22 (37)		20 (14)	

рассчитанные на основе модели Борна значения ΔS_s^(соли) оказываются в несколько раз меньше экспериментальных (по абсолютной величине). В табл. 2.6 экспериментальные величины (они даны в скобках) соответствуют шкале, прокалиброванной по масс-спектрометрическим данным для иона H⁺ так, как это было описано выше в разделе 2.4.

Между диполями растворителя и ионами раствора возникают, наряду с чисто электростатическим, и другие типы ион-дипольного взаимодействия, имеющие более сложную природу (они специально рассмотрены в разделе 2.8). Совокупность таких взаимодействий (наиболее типичными из которых являются водородные связи), а также существенных для некоторых систем диполь-дипольных взаимодействий часто описывают в терминах донорно-акцепторных свойств растворителей.

2.6. Корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей

Эмпирические сравнительные характеристики сольватирующей способности растворителей возникли на основе представлений о льюисовских кислотах и основаниях. В отличие от протонной теории кислот и оснований Брёнстеда (см раздел 1.4), теория В. Льюиса (1923 г.) оперирует со сродством к электронам, принадлежащим атому или атомной группе и образующим координационную связь. Льюисовская кислота — это акцептор таких электронов (пар электронов), а льюисовское основание — донор. Определения оснований по Брёнстеду и Льюису охватывают один и тот же круг соединений, а круг льюисовских кислот значитель-

но шире — он включает наряду с протонными кислотами также соединения, не содержащие атомов водорода.

Кислотно-основные свойства в льюисовском смысле характеризуют акцепторными и донорными числами соответственно. Все характеристики такого рода предполагают выбор некого стандарта или двух стандартов, ограничивающих условную шкалу. Обычно донорно-акцепторные свойства коррелируют с полярностью молекул, поэтому стандартами становятся практически неполярный растворитель и, наоборот, растворитель с высокой полярностью. В первом приближении все однотипные характеристики донорно-акцепторных свойств коррелируют между собой, а также с энергиями сольватации отдельных ионов.

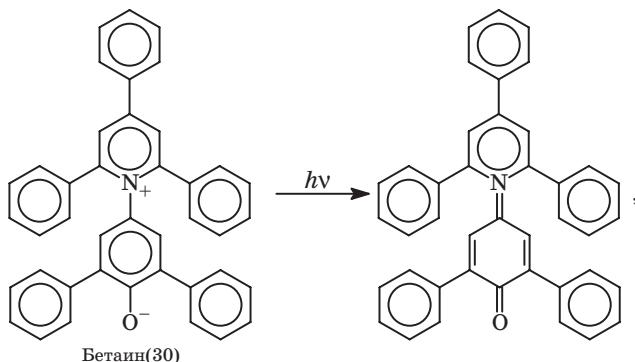
Донорные и акцепторные числа часто определяют на основе явлений сольватохромизма (смещение полосы поглощения в УФ-видимой области в результате избирательной сольватации нуклеофильного или электрофильного фрагмента) или по величинам химических сдвигов в спектрах ЯМР.

В научной литературе используется большое число разных шкал донорно-акцепторных чисел. В некоторых случаях *донорное число (DN)* — это выраженная в ккал/моль энталпия реакции, например, такой (донорное число Гуттмана, 1966 г.): $S + SbCl_5 \rightarrow S:SbCl_5$, где S обозначает молекулу растворителя. В ходе этой реакции пентахлорид сурьмы, обладающий акцепторными свойствами, принимает два электрона и превращается в соединение гексакоординированной сурьмы.

Акцепторное число (AN) Гуттмана оперирует с реакцией взаимодействия молекул растворителя с триэтилfosфиноксидом $(C_2H_5)_3P=O$, который служит донором электронов. Благодаря донорно-акцепторному взаимодействию типа $(C_2H_5)_3P=O \rightarrow S$ в спектре ЯМР наблюдается химический сдвиг сигнала ^{31}P . Акцепторное число растворителя принимают пропорциональным величине этого сдвига $\delta^{31}P$. При нормировке полагают, что $\delta^{31}P$ для взаимодействия $(C_2H_5)_3PO + SbCl_5$ в гексане соответствует акцепторному числу, равному 0, а для той же реакции в дихлорэтане акцепторное число равно 100.

Донорные и акцепторные числа Гуттмана для восьми растворителей, широко используемых в электрохимических системах, приведены в табл. 2.7. Там же представлены значения константы кислотности по Димросу — Рейхардту (1963 г.), которые принято обозначать $E_T(30)$. Величина $E_T(30)$ — это энергия взаимодействия бетаина(30) [номенклатурное название — 4-(2,4,6-трифенил-

пиридиний)-2,6-дифенилфеноксид] с данным растворителем. Для нахождения $E_T(30)$ снимают спектры поглощения в соответствующем растворе бетаина(30) и фиксируют линию спектра, отвечающую максимальному поглощению. Энергия кванта $h\nu$ в соответствующей фотохимической реакции



пересчитанная в ккал/моль (1 ккал = 4,19 кДж), и дает величину $E_T(30)$. Зарегистрированные экспериментально смещения полосы довольно велики — максимумы для разных растворителей лежат в интервале 453–810 нм.

Аналогичный (основанный на явлении сольватохромизма) метод определения донорного числа B_{sc} использует фотохимическую реакцию с участием квадратного комплекса Cu(II) N,N,N',N'-тетраметилэтилендиаминацетоацетоната.

Параметр кислотности $E_T(30)$, как и акцепторное число, характеризует акцепторные свойства растворителя. Поэтому меж-

Таблица 2.7. Параметры, характеризующие донорные и акцепторные свойства ряда растворителей

Растворитель	DN	AN	$E_T(30)$
Вода	18,0	54,8	63,1
Метанол	19,0	41,3	55,5
Диметилформамид	26,6	16,0	43,8
Ацетонитрил	14,1	18,9	45,6
Диметилсульфоксид	29,8	19,3	45,1
Ацетон	17,0	12,5	42,2
Формамид	24,0	39,3	56,6
Гексаметилфосфортриамид	38,8	10,6	40,9

ду величинами $E_T(30)$ и AN имеется корреляция, которую для приведенных в табл. 2.7 растворителей можно записать в виде линейного соотношения $E_T(30) = 35,8 + 0,5 \text{ AN}$. Среднее отклонение значений $E_T(30)$, рассчитанных по этой формуле, от опытных величин, приведенных в таблице, составляет всего 1,2 %. Аналогичные корреляции отмечены и для других эмпирических характеристик растворителей, например $B_{sc} = 525,2 + 2,89 \text{ DN}$.

Анализ такого рода корреляций между разными акцепторными или донорными числами растворителей позволил собрать данные для более чем двухсот органических растворителей. Выявлены многочисленные отклонения от линейных корреляций, в основном обусловленные взаимодействием молекул растворителя с несколькими разными фрагментами тестируемых молекул. В частности, установлено, что линейные корреляционные соотношения, связывающие те или иные пары донорных (акцепторных) чисел, в общем случае различны для рядов протонных и аprotонных растворителей. Причиной различий является в первую очередь возникновение водородных связей между молекулами протонных растворителей и различными фрагментами сольватируемых молекул. Например, в бетаине(30) фотоперенос заряда на самом деле частично делокализован, т. е. под действием кванта света электрон лишь частично переносится на атом азота. Одновременно возникают небольшие локальные отрицательные заряды на фенольных фрагментах, что приводит к образованию водородных связей на периферии молекулы. Этот зависящий от природы растворителя фактор искажает полосу поглощения по-разному для разных сольватируемых молекул, используемых в независимых методах определения донорных и акцепторных чисел.

В общем случае растворители со сложным строением молекул обладают как донорными, так и акцепторными свойствами (т. е. содержат донорные и акцепторные фрагменты). Поэтому получила распространение универсальная эмпирическая шкала, в которой характерная частота ν смещается при изменении природы растворителя относительно реперной частоты ν_0 на величину $a\alpha+b\beta$ (α и β — условные шкалы кислотности и основности соответственно, a и b — эмпирические коэффициенты). Универсальная шкала (так называемая шкала π^*) иногда используется в усовершенствованном виде — с дополнительной поправкой на поляризуемость молекул растворителя, что, однако, требует введения еще одного эмпирического коэффициента.

2.7. Физические свойства полярных растворителей

В качестве растворителей в электрохимии, как правило, используются полярные жидкости либо смеси полярных и неполярных жидкостей. Критерием полярности является способность обеспечивать полную или частичную диссоциацию ионофоров. Согласно модели Борна, это становится возможно в тех случаях, когда статическая диэлектрическая проницаемость ϵ составляет не менее 10–15. Наряду с ϵ имеются также другие важные характеристики растворителей — плотность, давление насыщенного пара, характеристические температуры ($T_{\text{зам}}$ и $T_{\text{кип}}$), термические свойства, вязкость, сжимаемость, поверхностное напряжение и термодинамическая устойчивость (часто говорят об «окне» потенциалов устойчивости — интервале, ограниченном потенциалами окисления и восстановления молекул растворителя).

Традиционная химическая классификация растворителей предполагает их разделение на две большие группы — протонные (вода, спирты, простые амиды и т. д., т. е. соединения, содержащие группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}$) и аprotонные (табл. 2.8). Наиболее существенное различие двух этих типов растворителей состоит в том, что только в протонных растворителях возможно образование водородных связей между свободными и связанными в сольватные оболочки молекулами. Водородные связи могут образовываться также с анионами электролита или нуклеофильными фрагментами молекул растворенного вещества. Именно водородные связи приводят к ассоциации молекул растворителя в протонных средах. В аprotонных жидкостях процессы ассоциации (обычно димеризации) являются следствием электростатических диполь-дипольных взаимодействий.

Во многих отношениях уникальным, а также наиболее доступным полярным растворителем является вода (табл. 2.9). Малые (в 2–4 раза меньше, чем для других растворителей) размеры молекул воды и, соответственно, малый мольный объем определяют высокую концентрацию H_2O в чистой воде (55,5 М) и возможность обеспечения высокой мольной доли растворителя в разбавленных растворах электролитов. По этой причине, а также из-за достаточно высокой диэлектрической проницаемости воды менее выраженными оказываются отклонения водных растворов от идеальности при заданной концентрации.

Хотя молекула воды может быть эффективно представлена как диполь, дифрактометрические данные однозначно указывают на ее квадрупольный характер (рис. 2.5). Симметрия молеку-

Таблица 2.8. Свойства наиболее распространенных неводных растворителей, используемых для электрохимических исследований (данные для температуры 25 °C)

Название	Формула	$T_{\text{зам}}/T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Статическая диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент свободной молекулы, \bar{D}	Вязкость, $\text{мПа} \cdot \text{с}$	Пекаровский фактор ² $\left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\varepsilon} \right)$
N-метилформамид	HCONHCH ₃	-4/198	182	3,86	1,678	0,484
Формамид	HCONH ₂	-118/8	111	3,37	3,343	0,469
Этиленкарбонат ¹	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	-(39-40)/248	89,6	4,9-5,4	1,95	0,517
Диоксолан	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	-95/78	74,1	1,16-1,22	0,588	0,498
Пропиленкарбонат	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	-49/240	66,1	4,94-4,98	2,53	0,498
Диметилсульфоксид	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$	18/189	46,7	3,96-4,30	1,987	0,444
Глицерин	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{OH}-\text{OH} \end{array}$	18/270	42,5	—	152	0,437
γ -Бутиrolактон	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	-43/202-205	39,1	4,24-4,30	1,75	0,461

Ацетонитрил	CH_3CN	15/82	37,5	3,45–3,92	0,369	0,528
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-13/197	37,0	—	16,1	0,461
Диметилформамид	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	-60/153	36,7	3,82–3,86	0,794	0,491
Метанол	CH_3OH	-98/65	32,7	1,70	0,544	0,510
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117/78	24,3	1,69	1,074	0,488
Апетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-95/56	20,7	2,83–2,88	0,306	0,495
Дихлорметан	CH_2Cl_2	-95/40	8,81	1,60	0,413	0,382
Тетрагидрофуран	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-109/ 65–67	7,6	1,63–1,75	0,456	0,388
1,2-Диметоксиэтан	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	-58/85	7,0	1,7	0,414	0,388
Хлороформ	CHCl_3	-63/61	4,75	1,01–1,05	0,537	0,276
1,4-диоксан	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \end{array}$	12/101	2,21	0,45	1,177	0,040

¹ 40 °С.

² Разность обратных величин оптической и статической диэлектрических проницаемостей (так называемый пекаровский фактор) является важным параметром теории переноса заряда в полярных средах (см. раздел 9.7).

Таблица 2.9. Важнейшие свойства воды

Свойство	H ₂ O	D ₂ O
Молярная масса	18,015	20,027
T _{зам} , °C	0	3,8
T _{кип} , °C	100	101,4
Статическая диэлектрическая проницаемость (25 °C)	78,4	78,2
Дипольный момент свободной молекулы, Д	1,85	1,94
Время релаксации (25 °C), пс	8,32	11,2
Вязкость (25 °C), мПа · с	0,891	1,099
Поляризуемость, Кл · м ² /В	$1,62 \cdot 10^{-40}$	$1,20 \cdot 10^{-40}$
Пекаровский фактор (25 °C)	0,549	0,554

лы воды (C_{2v}) предполагает наличие трех составляющих квадрупольного момента.

Кластеризация воды представляет собой процесс формирования тетраэдров (рис. 2.6, а) с одной молекулой воды в центре. Представления о тетраэдрической координации были впервые сформулированы Дж. Бернallом и Р. Фаулером (1933 г.). К этому заключению достаточно надежно приводят данные нейтронной дифрактометрии и колебательной спектроскопии. Тетраэдры стабилизированы водородными связями и относительно слабо коррелируют между собой. Именно такой характер кластеризации определяет наряду с диполь-дипольными взаимодействиями электростатической природы высокую диэлектрическую проницаемость воды. При растворении неполярных веществ молекулы воды обра-

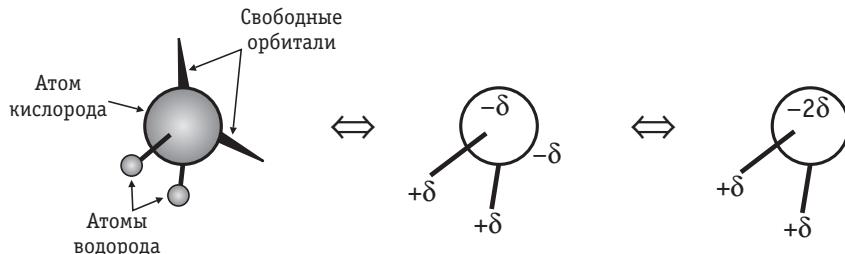


Рис. 2.5. Схематическое представление молекулы воды как эффективного квадруполя

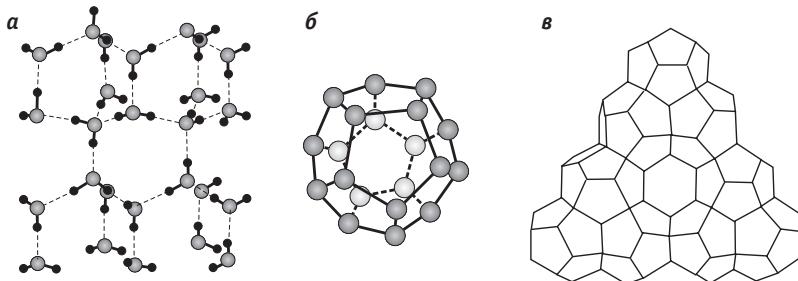


Рис. 2.6. Тетраэдрическая (а) и додекаэдрическая (б) структуры воды и схематическое изображение кластеризованных многогранников в жидком кристаллогидрате (в)

зуют вокруг них сложные многогранники, стабилизируемые водородными связями. Типичны, в частности, пентагональные додекаэдры (рис. 2.6, б), в объеме которых находится полость размером около 0,5 нм. Установлена также возможность кластеризации таких многогранников (рис. 2.6, в), которые формируют стабильные кристаллогидраты в жидком состоянии.

Разрушение водородных связей при встраивании воды в сольватные оболочки ионов (особенно катионов), затрагивающее также вторичные и даже более удаленные от иона гидратные оболочки, обусловливает снижение эффективной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов с ростом их концентрации. Предполагая, что вода в непосредственном контакте с ионом находится в состоянии диэлектрического насыщения, т. е. практически полностью теряет способность ориентироваться по отношению к внешнему электрическому полю, и имеет при этом диэлектрическую проницаемость около 6, для диэлектрической проницаемости некоторых растворов ϵ' можно получить следующую линейную зависимость от концентрации раствора c (в моль/л):

$$\epsilon' = 80 \left(\frac{55 - cn_h}{55} \right) + 6 \frac{cn_h}{55}, \quad (2.7.1)$$

где n_h — число молекул воды в окружении иона (число гидратации).

Таким образом, в принципе на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости растворов можно проводить определение чисел сольватации ионов. Однако в широком концентрационном интервале линейность ϵ', c -зависимости нарушается.

Следует, однако, иметь в виду, что при образовании ионных пар (в принципе представляющих собой диполи) возможны изме-

нения диэлектрической проницаемости противоположного типа по сравнению с описываемыми уравнением (2.7.1) — увеличение ϵ с ростом концентрации. Влияние ионов разной природы на величину снижения диэлектрической проницаемости достаточно специфично и связано с зависящим от химической природы и заряда иона строением сольватных оболочек.

Измерения диэлектрических характеристик воды и других растворителей показывают, что величина ϵ снижается с увеличением частоты используемого в эксперименте переменного поля. Частотная зависимость дает информацию о динамическом поведении молекул как в чистом растворителе, так и в растворах. Причиной конечной скорости релаксации является необходимость осуществить переориентацию дипольных частиц, чтобы энергия системы достигла минимума, — этот процесс требует времени от 1 до 100 нс.

Для воды была обнаружена необычная частотная зависимость ϵ , отвечающая существованию *быстрой* и *медленной* подсистем. Формально можно, соответственно, выделить два характерных времени релаксации. Обычно полагают, что большее из них (около 8 пс) отвечает релаксации кластеров в целом, а меньшее (около 1 пс) — собственно релаксации водородных связей. Не исключено, что динамическая картина на самом деле значительно сложнее и требует усовершенствования моделей, применяемых для анализа диэлектрических спектров.

Предельно низкое значение оптической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{оп}}$ (оно соответствует только электронной поляризуемости) для воды составляет при 25 °C 1,78 и существенно отличается от измеряемой при частотах ИК-диапазона величины, равной 4,49. Если рассматривать быструю и медленную подсистемы как совершенно независимые друг от друга и $\epsilon = 78$ считать статической диэлектрической проницаемостью для медленной подсистемы, то аналогичная статическая составляющая для быстрой подсистемы оказывается близкой к 6. С учетом этих обстоятельств в сольватационных моделях с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости в качестве характерного значения ϵ в структурированных областях (вблизи заряженных частиц и поверхностей) выбирают модельный параметр $\epsilon_{\text{эфф}}$, равный 5 или 6.

Эмпирические характеристики сольватирующей способности растворителей (например, донорные и акцепторные числа) коррелируют с микроскопическими свойствами, в первую очередь с неравномерностью зарядовых распределений в молекулах

растворителей, которую можно охарактеризовать величинами электрических моментов разного порядка. Наличие у многоатомных частиц тех или иных составляющих дипольного момента μ , квадрупольного момента Θ и т. д. однозначно определяется симметрией молекул. Величины дипольных моментов μ традиционно приводятся в литературе во внесистемных единицах — дебаях (D); $1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Квадрупольные моменты имеют размерность $\text{Кл} \cdot \text{м}^2$; порядок их величин, как правило, $10^{-40}\text{--}10^{-39} \text{ Кл} \cdot \text{м}^2$.

Величины дипольных и квадрупольных моментов для многих молекул могут быть рассчитаны с высокой точностью кванто-во-химическими методами. Однако возможны различия распределений заряда в свободных молекулах и в молекулах в среде; например, при наличии водородных связей в кристаллосольватах полярность молекул увеличивается, что может приводить к завышению значений μ на 50–60%.

Эффективные (усредненные по всем электронным, колебательным и вращательным состояниям молекул) дипольные моменты и одновременно поляризуемости молекул α в отсутствие в системе химических и диполь-дипольных взаимодействий (в том числе водородных связей) можно получить путем измерений диэлектрической проницаемости при разных температурах, применивая уравнение Дебая

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.7.2)$$

(где V_m — мольный объем, k — постоянная Больцмана) и проводя соответствующий регрессионный анализ. При частотах, превышающих вращательные частоты диполей, в правой части уравнения (2.7.2) преобладает вклад первого слагаемого. Следовательно, подставляя в него $\epsilon_{\text{оп}}$ вместо ϵ , можно провести независимое определение α при фиксированных температурах.

Чтобы снизить вклады диполь-дипольных и химических взаимодействий в определяемые величины μ , измерения диэлектрической проницаемости проводят в разбавленных растворах полярных веществ в неполярных средах (бензол, диоксан, циклогексан). При этом получаются, по-видимому, значения, заниженные примерно на 10% (по сравнению, например, с определенными для молекул в газовой фазе спектроскопически). Эти различия можно учесть введением в уравнение Дебая различных поправок (Л. Онзагер, Дж. Кирквуд), учитывающих частотную дисперсию диэлектрической проницаемости. Такие поправки од-

новременно позволяют получить и более точные выражения для динамических квазимикроскопических характеристик жидкостей — дебаевских времен релаксации τ_D , относящихся к более и менее быстрым подсистемам. Однако измерения диэлектрической проницаемости в принципе не позволяют независимо определить составляющие полного дипольного момента.

При рассмотрении явлений сольватации используются наряду со статическими диэлектрическими проницаемостями также значения так называемого пекаровского фактора $\gamma = \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon}$ (см. табл.

2.8, 2.9). В качестве релаксационной характеристики применяется иногда динамическая вязкость η , связанная в первом приближении с дебаевским временем релаксации τ_D соотношением

$$\tau_D = \frac{4\pi\eta r_s^3}{kT}, \quad (2.7.3)$$

где r_s — радиус молекулы растворителя.

Используя жидкие растворители при нормальных условиях, варьировать такие важные характеристики, как диэлектрическая проницаемость и время релаксации, можно в пределах примерно одного порядка. Поскольку термодинамические свойства растворов электролитов чрезвычайно чувствительны к ϵ , а кинетика процессов в растворах — к τ_D , сравнительный анализ соответствующих величин в рядах растворителей обеспечивает большие возможности экспериментальной проверки теории.

Многие растворители (и особенно растворители, склонные к ассоциации) обнаруживают сложное релаксационное поведение: в их диэлектрических спектрах появляется несколько специфичных участков в разных частотных диапазонах. Эти участки отвечают характерным временам различных процессов, сопровождающихся изменением дипольных моментов участвующих в них ассоциатов. Растворители с таким поведением часто называют недебаевскими. Для них соотношение (2.7.3) оказывается неприменимым, а выбор того или иного времени релаксации — зависимым от природы исследуемых динамических явлений в растворах и на межфазных границах.

Попытки установления границ областей применимости различных физических теорий стимулируют исследования необычных смешанных растворителей и растворов в различных экстремальных условиях.

Можно выделить три уровня конструирования «экстремальных» ион-дипольных систем.

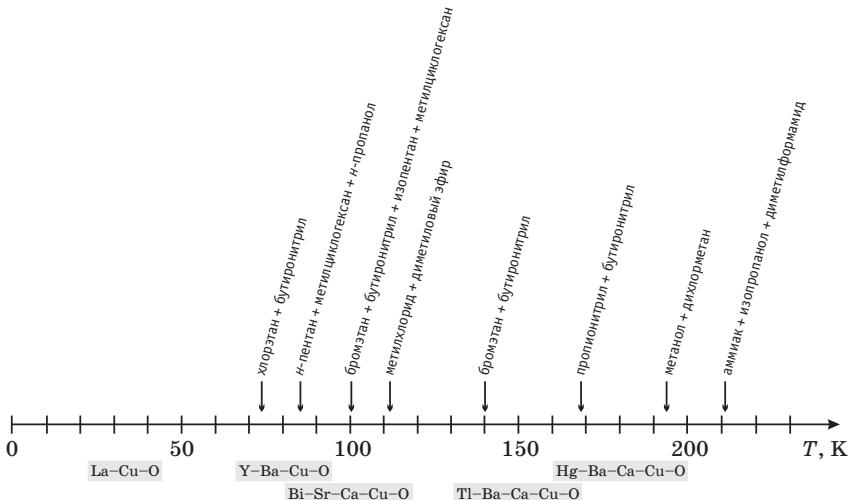


Рис. 2.7. Низкотемпературные квазижидкие системы, разработанные в связи с задачами электрохимии купратных сверхпроводников $A_xB_yCuO_z$ ($A = Ba, Sr, Ca; B = La, Y, Bi, Tl, Hg$)

Во-первых, расширить интервал свойств растворителей или изменить свойства растворителя при постоянстве его состава можно путем варьирования температуры и давления в обычной (субкритической) области.

Во-вторых, расширить температурный интервал в сторону более низких значений удается путем использования специально подобранных смесей растворителей (рис. 2.7), обеспечивающих сохранение квазижидкого состояния вплоть до температур, близких к температуре жидкого азота (77 К). Разработки таких смесей стимулировались в 1980–90-е годы развитием электрохимии высокотемпературных оксидных сверхпроводников — в частности, задачей проведения измерений на электродах в сверхпроводящем состоянии в жидких растворах. Интервалы температур перехода в сверхпроводящее состояние для нескольких классов сверхпроводящих купратов разного катионного состава показаны для сравнения на рис. 2.7.

Третьим, быстро развивающимся направлением является использование растворителей в сверхкритическом состоянии. Такое состояние (рис. 2.8) достигается при сжатии газа (пара) под давлением выше критического ($p > p_{kp}$) при температурах выше критической ($T > T_{kp}$). Вблизи критической точки (кр.т.) происходят резкие изменения плотности и вязкости, а также полярных свойств жидкости. Это связывают с кластеризацией молекул

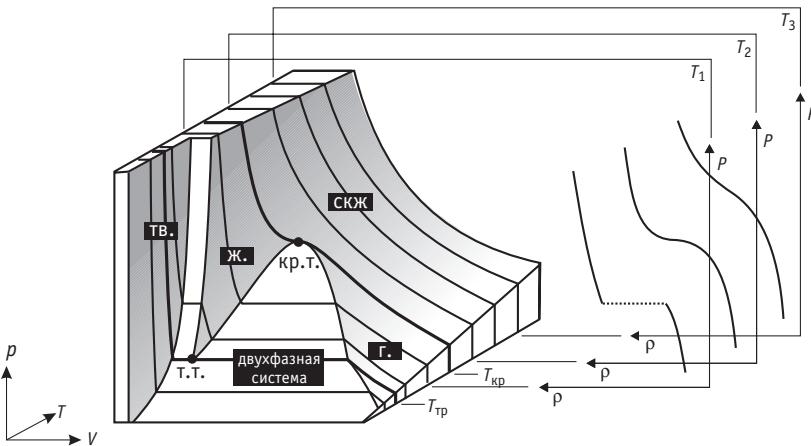


Рис. 2.8. Схематическое изображение трехмерной фазовой диаграммы, включающей сверхкритическую область, и зависимостей плотности ρ от давления p при температурах T_1 , T_2 , T_3 :

т.т. — тройная точка, кр.т. — критическая точка

жидкости в агрегаты большого (по сравнению с молекулярным) размера. При переходе в устойчивое сверхкритическое состояние ($T/T_{\text{кр}} > 1,05$) кластеры разрушаются, и свойства жидкости снова резко изменяются. Некоторые сверхкритические жидкости (скж), находящие практическое применение, перечислены в табл. 2.10.

Аномалии свойств жидкостей в сверхкритическом состоянии определяют целый ряд особых свойств растворов на их основе и возможность интенсификации многих процессов гомогенного и гетерогенного катализа. Уменьшение полярности упрощает теоретическое описание жидкостей и растворов на их основе. Вода при переходе в сверхкритическое состояние, как и другие жидкости, обнаруживает снижение дипольного момента. При этом почти на три порядка возрастает ионное произведение воды (при дальнейшем росте $T/T_{\text{кр}}$ оно, однако, снижается на несколько порядков по сравнению с обычным для субкритической воды).

Растворимости большинства веществ в сверхкритических жидкостях достаточно высоки и возрастают с увеличением давления. Температурные зависимости, как и в обычных жидкостях, могут демонстрировать как рост, так и снижение предельной концентрации с температурой. Основные тенденции для соотношений растворимости полярных и неполярных веществ определяются снижением полярности растворителя при переходе в сверхкритическое состояние.

Таблица 2.10. Сведения о критических точках некоторых растворителей

Растворитель	Критическая температура, °C	Критическое давление × 10 ⁻⁵ , Па
Этан	32,3	48,8
Пропан	96,7	42,5
Бутан	152,1	38,0
Гексан	234,1	29,7
Этилен	9,2	50,4
Пропилен	91,9	46,2
Бутен-1	146,5	39,7
<i>транс</i> -Бутен-2	155,5	39,9
Диметиловый эфир	126,9	52,4
Тетрафторметан	-45,6	37,4
Гексафторэтан	19,7	29,8
Октафторпропан	71,9	26,8
Гексафторпропилен	94,0	29,0
Дифторметан	78,5	53,4
Трифторметан	26,2	48,6
Хлортрифторметан	28,8	38,7
Хлордифторметан	96,2	49,7
Дифторэтан	113,1	45,2
Тетрафторэтан	101,1	40,6
Пентафторэтан	66,3	36,3
Диоксид углерода	31,0	73,8
Вода	356	220,6

2.8. Состояние ионов в растворах

Данные по энтропии сольватации, по уменьшению диэлектрической проницаемости и объема растворителя в присутствии ионов, по снижению времени релаксации, а также по подвижности ионов в электрическом поле указывают на то, что часть молекул растворителя довольно прочно связана с ионами. Это предположение находит прямое подтверждение в различных структурных исследованиях растворов. Предельное значение числа сольватации определяется координационным числом (КЧ)

Таблица 2.11. Экспериментальные данные по числам гидратации n_h катионов M^{z+} в водных растворах

n_h	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
≤ 4	Li	Be	—
4...6	Na	Ca	—
6	—	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
8...9	—	—	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu

сольватируемого иона (т. е. числом кратчайших эквивалентных связей, образуемых с молекулами растворителя без стericеских затруднений). Подавляющее большинство катионов образует октаэдрические комплексы ($KЧ = 6$), для катионов малого размера $KЧ = 4$ (тетраэдрическое окружение), ионы сложного строения (лантаниды и актиниды) характеризуются $KЧ$ до 12. В целом это соответствует экспериментальным данным по числам гидратации n_h (табл. 2.11). Детальную информацию о $KЧ$ предоставляют дифрактометрические методы. В отношении этой величины выводы, полученные в опытах с твердыми кристаллосольватами — моделями растворов, вполне надежны (по крайней мере, для концентрированных растворов). Имеются примеры экзотических систем, для которых экспериментально определяемые числа сольватации ЧС оказываются выше $KЧ$, что соответствует существенным взаимодействиям иона с молекулами второй координационной сферы.

ЧС не только не всегда совпадают с $KЧ$, но и могут различаться по данным разных методов, в разной степени чувствительных к отдельным подсистемам раствора и видам взаимодействий. Кроме того, наблюдается эффективное снижение ЧС с ростом концентрации, найденное дифрактометрически (снижение n_h при увеличении концентрации зафиксировано, в частности, для ионов лития, соли которого обладают высокой растворимостью). Наконец, при интерпретации экспериментальных ЧС необходимо учитывать характерные времена применяемого метода. Именно динамические свойства сольватных оболочек ответственны за получаемые в эксперименте дробные и отличающиеся от $KЧ$ значения ЧС, что и послужило основой динамической теории

сольватации, развитой О. Я. Самойловым. Хаотическое движение всех частиц в растворе 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 для того, 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 (ЧС = КЧ). При обратном соотношении ($\tau_1 \ll \tau_2$) наблюдаемое ЧС близко к нулю, а при сравнимых величинах τ_1 и τ_2 из эксперимента получаются промежуточные значения ЧС.

Времена релаксации молекул воды в сольватных оболочках и соответствующие характерные времена обмена со средой могут отличаться для разных ионов на порядки. Так, в водных растворах молекулы, довольно прочно связанные с ионами лития, осциллируют медленнее, чем свободные молекулы, тогда как в случае более крупных катионов щелочных металлов имеет место противоположная ситуация (табл. 2.12). Наблюдаемые значения ЧС в аprotонных средах обычно ниже, чем в воде, из-за больших размеров молекул растворителя, более слабых ион-дипольных взаимодействий и, в то же время, зачастую более сильных ион-ионных взаимодействий (образование ионных пар).

Таблица 2.12. Отношения времен релаксации молекул растворителя в сольватных оболочках ионов и в чистом растворителе, по данным спектроскопии ЯМР

Ион	Растворитель				
	вода	метанол	формамид	N-метил-формамид	глицерин
Li^+	2,3	3,1	2,0	—	—
Na^+	1,6	2,0	2,4	1,7	1,6
K^+	0,9	1,7	1,7	1,6	1,1
Cs^+	0,5	1,5	1,4	0,9	—
Cl^-	0,9	1,7	1,5	1,7	1,1
Br^-	0,6	1,5	1,4	1,6	0,9
I^-	0,3	1,3	1,1	1,5	0,8

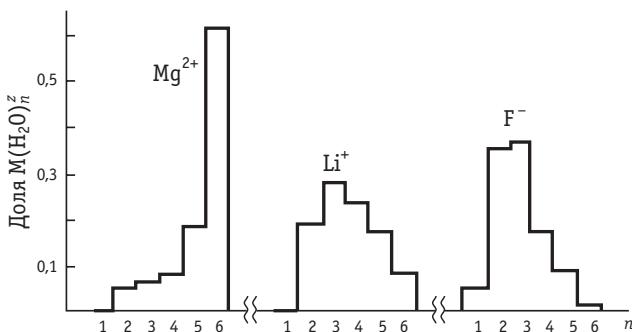


Рис. 2.9. Вероятность одновременного нахождения n молекул воды в ближайшем октаэдрическом окружении иона $M(H_2O)_n^{z+}$, полученная при моделировании растворов $MgCl_2$, LiI и CsF методом молекулярной динамики

Наиболее надежно установлены строение и динамика сольватных оболочек для катионов sp -металлов, а также галогенидных и некоторых кислородсодержащих анионов в воде, ацетонитриле и метаноле. Для них, в частности, разработаны приемы разделения откликов катионной и анионной подсистем. Значения ЧС коррелируют с эффективными размерами сольватированных ионов. Это иллюстрируется, например, рядами устойчивости ионных пар, образуемых одним и тем же анионом с разными катионами. Например, в ряду щелочных металлов устойчивость увеличивается от лития к цезию, что соответствует уменьшению эффективного радиуса катиона в таком ряду. Следовательно, можно предполагать, что в достаточно быстрых процессах ион-ионной ассоциации (см. раздел 3.6) участвуют ионы с разной степенью ненасыщенности сольватной оболочки (она, например, насыщена для лития и ненасыщена для цезия).

На основе расчетов методом молекулярной динамики (МД), принципы и техника которых кратко рассматриваются в разделе 3.8, можно описать динамическую картину сольватации в терминах вероятности одновременного нахождения того или иного целого числа молекул воды в ближайшем окружении иона (рис. 2.9). Усредняя это распределение по времени, можно получить близкие к экспериментальным (например, найденным по парциальным удельным объемам ионов из измерений сжимаемости) значения ЧС.

Принципиально важным для микроскопических моделей является выбор геометрических параметров, характеризующих ионы и их сольватные оболочки. Для этого обычно используют кристаллографические радиусы, рассчитанные разными способами

Таблица 2.13. Расстояния металл — кислород в гидратированных одно-зарядных ионах, по данным различных расчетов и экспериментов (в нм)

Ион	Ионный радиус (по Польингу)	<i>ab initio</i> расчет	Метод Монте-Карло	Метод молекулярной динамики	Метод рентгеноиской дифрактометрии	Метод нейтронной дифрактометрии
Li^+	0,060	0,186	0,195–0,210	0,195–0,213	0,210	0,195
Na^+	0,095	0,223	0,229–0,235	0,233–0,236	0,24	—
Mg^{2+}	0,065	0,1905	—	—	—	—
Al^{3+}	0,050	0,171	—	—	—	—
F^-	0,136	—	0,220–0,267	0,250–0,264	0,275	—
Cl^-	0,181	—	0,270–0,329	0,322–0,34	0,345	0,327
I^-	0,216	—	—	0,368	—	—

ми, или проводят оценку радиусов гидратированных ионов из величин их эффективных объемов. Иногда руководствуются экспериментальными и расчетными расстояниями металл — кислород и металл — водород (табл. 2.13).

Однако для некоторых систем необходимо учитывать в расчете одновременно существование всех возможных типов взаимодействий, для моделирования которых наряду с геометрическими требуются и другие параметры. Например, совершенно особым строением гидратных оболочек характеризуются ионы переходных металлов и *f*-металлов, которые, вследствие сильных экспериментально обнаруживаемых ковалентных взаимодействий с водой, часто рассматривают как комплексные соединения. Важной особенностью сольватных оболочек анионов является наличие водородных связей с ионом-нуклеофилом и, по-видимому, также с соседними молекулами воды. Для галогенид-ионов водородные связи усиливаются в ряду от иода к фтору.

На рис. 2.10 показано строение ближайшего окружения лантанидных катионов в кристаллогидратах броматных солей и концентрированных растворах. Девять молекул воды расположены в неравноценных позициях и связаны одновременно с анионами и катионами. Соответствующие полосы в ИК-спектрах оказываются чрезвычайно чувствительными к природе катиона и позволяют заключить, что связь катиона — вода усиливается с ростом

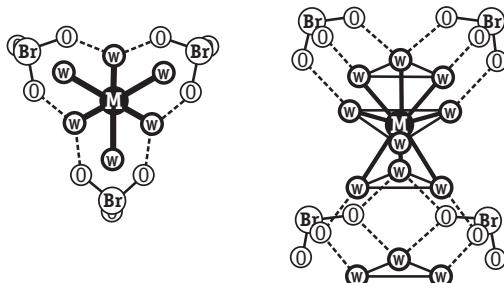


Рис. 2.10. Строение ближайшего окружения гидратированных лантанид-ионов $M(\text{III})$, определенное по данным ИК-спектроскопии для $M(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (две проекции). Кислородные атомы молекул воды условно обозначены «W»

ритеlem, по прочности не уступающие связям между молекулами воды.

Исследование равновесий с участием иона водорода (протона) и молекул воды является чрезвычайно сложной экспериментальной задачей как из-за близкого положения спектральных откликов разных ассоциированных форм, так и в связи с аномально быстрыми релаксационными процессами в этой системе (характерные времена релаксации $\leq 0,1$ пс). На основании данных спектроскопических методов и некоторых расчетов методом МД предполагается существование ионов H_3O^+ , H_9O_4^+ , а также ионов с малыми временами жизни состава H_5O_2^+ .

Важная информация о строении ионов в растворах может быть получена из исследований различных неравновесных явлений. Некоторые примеры рассмотрены ниже, в главе 4.

атомного номера (от Pr к Tm), при этом одновременно ослабляется взаимодействие воды с анионами.

Особыми закономерностями сольватации в протонных средах (в частности, в воде) характеризуются ионы гидроксила и гидроксония благодаря их способности образовывать водородные связи с растворителем, по прочности не уступающие связям между молекулами воды.

ГЛАВА 3. ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов

Ион-дипольное взаимодействие позволяет 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 :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq i, T, p}, \quad (3.1.1)$$

где G — свободная энергия Гиббса; N_i — число частиц типа i ; N_j — число частиц другого типа, в том числе и растворителя.

Если i — заряженная частица (ион), то описываемый уравнением (3.1.1) процесс добавления в раствор ионов только одного типа 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:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \left(\frac{a_s}{a_s^0} \right), \quad (3.1.2)$$

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 $a_s^0 = 1$, тогда уравнение (3.1.2) принимает более простую форму:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s. \quad (3.1.3)$$

Поскольку величина, стоящая под логарифмом, должна быть безразмерной, то активность в уравнении (3.1.3) следует выражать в тех же самых единицах, которые использовали при определении стандартного состояния (например, $[a_s] = \text{моль/л}$, если $[a_s^0] = 1 \text{ моль/л}$ и т. д.).

Далее предполагают, что соотношения типа (3.1.2) и (3.1.3) справедливы не только для соли, но также для катионов и анионов в отдельности:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_i^0} \right) \quad (3.1.4)$$

и

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (3.1.5)$$

При этом, однако, надо помнить, что экспериментальное определение активности отдельного иона невозможно.

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



то химические потенциалы соли и отдельных ионов связаны уравнением

$$\mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-. \quad (3.1.6)$$

Условие электронейтральности соблюдается и в стандартных растворах, а потому

$$\mu_s^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0. \quad (3.1.7)$$

Таким образом, из уравнений (3.1.2)–(3.1.7) следует

$$RT \ln a_s = v_+ RT \ln a_+ + v_- RT \ln a_- \quad (3.1.8)$$

или

$$a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}. \quad (3.1.9)$$

При описании свойств растворов электролитов обычно вводят понятие средней активности:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_s} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}, \quad (3.1.10)$$

где

$$v = v_+ + v_-. \quad (3.1.11)$$

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 мольных долях (N — отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в объеме раствора), то имеется три шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i, \quad a_i(c) = f_i c_i \quad \text{и} \quad a_i(N) = f_i^N N_i, \quad (3.1.12)$$

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 (3.1.А)

$$a_+(m) = \gamma_+ v_+ m \quad \text{и} \quad a_-(m) = \gamma_- v_- m, \quad (3.1.13)$$

где m — моляльность раствора электролита.

Из соотношений (3.1.10) и (3.1.13) получаем формулы для определения активности соли $a_s(m)$ и средней активности $a_{\pm}(m)$:

$$a_s(m) = L^v \gamma_{\pm}^v m^v \quad (3.1.14)$$

и

$$a_{\pm}(m) = L \gamma_{\pm} m. \quad (3.1.15)$$

Здесь γ_{\pm} — средний коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[|v|]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}}; \quad (3.1.16)$$

L — коэффициент, зависящий от валентного типа электролита, $L = \sqrt[|v|]{v_+^{v_+} v_-^{v_-}}$. Значения коэффициента L для разных стехиометрических типов электролитов приведены ниже:

Тип электролита	1-1 2-2 3-3	1-2 2-1	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 (3.1.14) и (3.1.15), получают и для других концентрационных шкал. Например,

$$a_s(c) = L^v f_{\pm}^v c^v \quad (3.1.17)$$

и

$$a_{\pm}(c) = L f_{\pm} c, \quad (3.1.18)$$

где c — молярная концентрация раствора 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 одного и того же состава электролита $\mu_s = \text{const}$, но $a_{\pm}(m) \neq a_{\pm}(c) \neq a_{\pm}(N)$ и $a_s(m) \neq a_s(c) \neq a_s(N)$. Иногда вместо μ_s используют абсолютные активности $a_s^{(abc)}$, которые связаны с μ_s соотношением

$$a_s^{(abc)} = \exp\left(\frac{\mu_s}{RT}\right) = a_s \exp\left(\frac{\mu_s^0}{RT}\right). \quad (3.1.19)$$

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 (3.1.2). Этим свойством удоб-

но воспользоваться для установления связи между средними коэффициентами активности в различных шкалах. В самом деле, для нахождения зависимости между γ_{\pm} и f_{\pm} запишем:

$$\frac{a_s(m)}{a_s^0(m)} = \frac{a_s(c)}{a_s^0(c)}. \quad (3.1.20)$$

Подставляя сюда выражения (3.1.14) и (3.1.17) и решая полученное уравнение относительно f_{\pm} , находим:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m}{c} \frac{c^0}{m^0}. \quad (3.1.21)$$

Из определения c и m следует:

$$\frac{c}{m} = \frac{\rho}{1 + 0,001mM_s}, \quad (3.1.22)$$

где ρ — плотность раствора; M_s — масса 1 моля растворенного вещества.

Таким образом, в бесконечно разбавленном стандартном растворе $c^0/m^0 = \rho_0$, где ρ_0 — плотность чистого растворителя, и уравнение (3.1.21) принимает вид:

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{\rho_0 m}{c}. \quad (3.1.23)$$

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

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001vM_0m), \quad (3.1.24)$$

где M_0 — масса 1 моля растворителя.

Из уравнения (3.1.23) следует, что $a_{\pm}(c) = \rho_0 a_{\pm}(m)$. Для воды при 25°C $\rho_0 = 0,997$, а потому для водных растворов $a_{\pm}(c) \approx a_{\pm}(m)$. Однако на неводные растворы это соотношение не распространяется, поскольку $\rho_0 \neq 1$.

Существует несколько методов определения активности и коэффициентов активности электролитов. Так, например, активность соли может быть найдена по давлению пара растворителя над раствором, криоскопическим и эбулиоскопическим методами, по осмотическому давлению. Эти методы для растворов электролитов и неэлектролитов полностью аналогичны. Кроме того, для определения активностей в растворах электролитов может быть использован метод измерения разности потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи. Этот метод основан на законах электрохимической термодинамики и будет рассмотрен ниже, в главе 6. Во всех методах измеряемые активности в тех

или иных координатах экстраполируют на нулевую концентрацию, где $f_{\pm} = 1$ или $\gamma_{\pm} = 1$.

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, оказывались разными).

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 (3.1.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

$$G = \frac{1000}{M_0} \mu_0 + v_+ m \mu_+ + v_- m \mu_-, \quad (3.1.25)$$

где μ_0 — химический потенциал растворителя.

Если же допустить, что в системе (3.1.А) $\alpha < 1$, то раствор будет содержать αv_+m молей катионов, αv_-m молей анионов, $(1 - \alpha)m$ молей недиссоциированных молекул и $1000/M_0$ молей растворителя. В этих условиях уравнение для G примет вид

$$G = \frac{1000}{M_0} \mu_0 + \alpha v_+ m \mu'_+ + \alpha v_- m \mu'_- + (1 - \alpha)m \mu'_s. \quad (3.1.26)$$

Кроме того, из условия равновесия между ионами и молекулами следует:

$$\mu'_s = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_-. \quad (3.1.27)$$

Полная свободная энергия раствора и химический потенциал растворителя не зависят от конкретных представлений о природе диссоциации. Поэтому из уравнений (3.1.25)–(3.1.27) получаем:

$$v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_-, \quad (3.1.28)$$

или

$$\begin{aligned} v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 + RT(v_+ \ln \gamma_+ m_+ + v_- \ln \gamma_- m_-) &= \\ = v_+ \mu'_+^0 + v_- \mu'_-^0 + RT(v_+ \ln \gamma'_+ m'_+ + v_- \ln \gamma'_- m'_-). \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

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 (3.1.29) вытекает простая формула:

$$\gamma_{\pm} = \alpha \gamma'_{\pm}, \quad (3.1.30)$$

где γ_{\pm} — стехиометрический коэффициент активности бинарного электролита; γ'_{\pm} — средний ионный коэффициент активности.

Таким образом, термодинамический метод дает адекватное описание системы (3.1.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. 3.1 приведена характеристическая зависимость логарифма коэффициента активности неэлектролита (тростникового сахара) и электролита (LiCl) от \sqrt{m} . Коэффициент активности неэлектролита

Таблица 3.1. Значения коэффициентов активности для некоторых электролитов

Электролит	Коэффициент активности при различных моляльностях					
	$m = 0,1$	$m = 0,5$	$m = 1,0$	$m = 5,0$	$m = 10,0$	$m = 15,0$
HCl	0,796	0,757	0,809	2,38	10,44	34,1
HBr	0,805	0,789	0,871	3,503	22,89	142,6
HClO ₄	0,803	0,769	0,823	3,11	30,90	322,0
HNO ₃	0,791	0,720	0,724	1,054	1,679	2,216
H ₂ SO ₄	0,266	0,156	0,1316	0,208	0,559	1,154
LiOH	0,760	0,617	0,554	0,456	—	—
KOH	0,798	0,732	0,756	1,67	6,05	19,35
CsOH	0,795	0,739	0,771	—	—	—
Na ₂ SO ₄	0,445	0,266	0,201	—	—	—
CuSO ₄	0,150	0,062	0,042	—	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,0143	0,0175	—	—	—
UO ₂ (ClO ₄) ₂	0,604	0,762	1,341	724	—	—

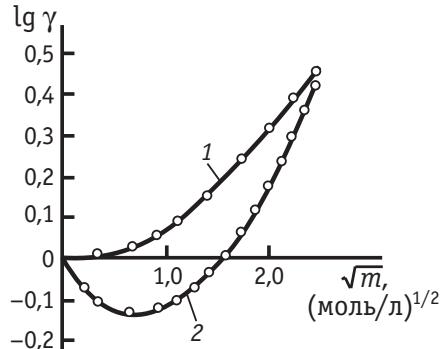


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (1) и хлорида лития (2) от их концентрации в водном растворе

лита растет с ростом концентрации. Для электролитов наблюдается вначале падение γ_{\pm} с ростом m , которое лишь при высоких концентрациях сменяется ростом коэффициента активности. Глубина и положение минимума сильно зависят от природы электролита (табл. 3.1). Еще более впечатляющими являются различия в росте коэффициентов активности в концентрированных растворах.

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.

3.2. 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. Хюккелем (1923 г.).

Среди множества ионов, участвующих в хаотическом тепловом движении, в теории Дебая и Хюккеля выбирается один — так называемый *центральный ион*, который рассматривается как неподвижный. Иначе говоря, начало выбранной 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, согласно формуле (2.3.2), 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. 3.2, *a*). Центральный ион как бы окружен *ионной атмосферой*. Выбор центрального иона является условным, т. е.

каждый ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в состав ионной атмосферы других ионов.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются. В результате 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. 3.2, б). Общий заряд ионной атмосферы из-за условия 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

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.2.1)$$

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 ион/ m^3 , а его зарядовое число с учетом знака равно z_i , то полный заряд объема δV составит $(\Sigma n_i z_i e_0) \delta V$, а объемная плотность заряда

$$\rho = \Sigma (n_i z_i e_0). \quad (3.2.2)$$

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 — Хюкеля учитывают только кулоновские силы, а потому $W = z_i e_0 \Phi$. Следовательно,

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Phi}{kT}\right); \quad (3.2.3)$$

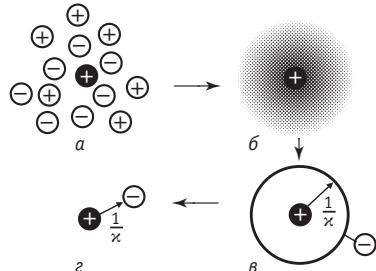


Рис. 3.2. Распределение зарядов в ионной атмосфере:

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

$$\rho = \sum \left[n_{i0} z_i e_0 \cdot \exp \left(-\frac{z_i e_0 \Phi}{kT} \right) \right]. \quad (3.2.4)$$

Если подставить соотношение (3.2.4) в уравнение (3.2.1), то полученное дифференциальное уравнение нельзя решить аналитически. Численное решение в общем случае не имеет смысла, если ионы находятся достаточно близко друг к другу (тогда нарушается модель ионной атмосферы). В теории Дебая — Хюккеля экспоненты $\exp \left(-\frac{z_i e_0 \Phi}{kT} \right)$ разлагаются в ряд ($e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$) и используют только два первых члена разложения. Эта операция справедлива лишь при условии $\frac{z_i e_0 \Phi}{kT} \ll 1$, т. е. для достаточно разбавленных растворов, для которых, собственно, и справедлива сама рассматриваемая модель. В этих условиях вместо соотношения (3.2.4) получаем формулу

$$\rho \approx - \left[\frac{e_0^2}{kT} \sum (n_{i0} z_i^2) \right] \phi, \quad (3.2.5)$$

так как вследствие электронейтральности раствора $\sum (n_{i0} z_i) = 0$.

После подстановки (3.2.5) в (3.2.1) получаем дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = \kappa^2 \phi, \quad (3.2.6)$$

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)}. \quad (3.2.7)$$

Нетрудно убедиться, что при введении новой переменной $y = \phi r$ уравнение (3.2.6) принимает стандартный вид

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \kappa^2 y \quad (3.2.8)$$

и, следовательно, имеет общее решение:

$$y = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{\kappa r}, \quad (3.2.9)$$

т. е.

$$\phi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r}. \quad (3.2.10)$$

Поскольку при значительном удалении от центрального иона ($r \rightarrow \infty$) $\phi \rightarrow 0$, то константа интегрирования $A_2 = 0$. Для определе-

ния константы A_1 подставляют выражение для ϕ из (3.2.10) в формулу (3.2.5), которая с учетом (3.2.7) принимает вид

$$\rho = -\frac{\epsilon \epsilon_0 A_1 \kappa^2 e^{-\kappa r}}{r}. \quad (3.2.11)$$

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

$$dq = 4\pi r^2 \rho dr = -4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \kappa^2 r e^{-\kappa r} dr. \quad (3.2.12)$$

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

$$4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = z_i e_0, \quad (3.2.13)$$

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

$$\int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = -(\kappa r e^{-\kappa r} + e^{-\kappa r}) \Big|_{\kappa a}^{\infty} = (\kappa a + 1) e^{-\kappa a}, \quad (3.2.14)$$

и, следовательно,

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{e^{-\kappa a}}{1 + \kappa a}. \quad (3.2.15)$$

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

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0}. \quad (3.2.16)$$

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

$$\phi = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} e^{-\kappa r}. \quad (3.2.17)$$

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

$$\phi_a = [\phi - \phi_i]_{r \rightarrow 0}, \quad (3.2.18)$$

где

$$\phi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} \quad (3.2.19)$$

представляет собой потенциал, создаваемый центральным ионом [см. формулу (2.3.3)]. Подставляя уравнения (3.2.17) и (3.2.19) в (3.2.18), получаем:

$$\varphi_a = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\kappa r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0}. \quad (3.2.20)$$

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

$$\varphi_a = -\frac{z_i e_0 \kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (3.2.21)$$

Сравнение формул (3.2.19) и (3.2.21) показывает, что ионная атмосфера оказывает на центральный ион такое же влияние, которое оказывала бы на него тонкая сферическая оболочка, имеющая заряд $-z_i e_0$ и расположенная на расстоянии $1/\kappa$ от точечного центрального иона (рис. 3.2, в). Величина $1/\kappa$ называется *радиусом ионной атмосферы*. Наконец, основываясь на аналогии формул (3.2.19) и (3.2.21), взаимодействие центрального иона с ионной атмосферой можно свести к кулоновскому взаимодействию двух ионов с зарядами $z_i e_0$ и $-z_i e_0$, находящихся друг от друга на расстоянии $1/\kappa$ (рис. 3.2, г). Энергия такого взаимодействия, как следует из уравнения (2.2.5), равна $-\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$ и поровну распределя-

ется между двумя ионами. Таким образом, изменение энергии центрального иона за счет его взаимодействия с ионной атмосферой составляет

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (3.2.22)$$

Формулу (3.2.22) можно получить также двумя другими способами.

В первом из них, описанном в оригинальной работе П. Дебая и Э. Хюккеля, ΔU рассчитывали на основе мысленного процесса зарядения центрального иона и всех ионов, входящих в ионную атмосферу. При этом в процессе зарядения учитывалось перераспределение ионов, возникающее благодаря их электростатическому взаимодействию. Работа зарядения, рассчитанная этим способом (*процесс зарядения по Дебаю*), относилась ко всем ионам системы, а потому для нахождения величины ΔU ее нужно было продифференцировать по числу ионов данного вида i .

Во втором способе, который получил название *процесса заряжения по Гюнтельбергу*, предполагалось, что процесс мысленно-го заряжения ионов не сопровождается их перераспределением (т. е. что ионы 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 $1/\kappa$. 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 (3.2.5). В условиях нелинейной зависимости ρ от ϕ различные способы расчета ΔU приводят к разным результатам.

3.3. Теория Дебая—Хюкеля и коэффициенты активности

Для химического потенциала i -го компонента раствора, концентрация которого выражена в мольных долях, можно записать:

$$\mu_i(N) = \mu_i^0(N) + RT \ln N_i + RT \ln f_i^{(N)}. \quad (3.3.1)$$

Использование соотношения (3.3.1) применительно к заряженным частицам (ионам) вызывает следующее возражение. Поскольку $\mu_i(N) = \mu_i^0(N)$, когда $N_i = 1$ и $f_i^{(N)} = 1$, то стандартное состояние соответствует веществу, которое на сто процентов состоит из ионов одного знака, притом друг с другом не взаимодействующих. Чтобы преодолеть это затруднение, можно ввести относительную концентрацию ионов c_i/c_0 , где c_0 — молярная концентрация растворителя, и новое стандартное состояние (обозначаемое ниже звездочкой) — гипотетический раствор, который обладает идеальными свойствами при $c_i = c_0$. В этом случае

$$\mu_i(N) = \mu_i^*(N) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_0} \right) + RT \ln f_i^*. \quad (3.3.2)$$

В сильно разбавленных растворах, для которых применима теория Дебая—Хюкеля, при изменении c_i концентрация растворителя остается практически постоянной. Поэтому из сравнения уравнений (3.3.1) и (3.3.2) при $c_0 = \text{const}$ следует, что $f_i^* = f_i^{(N)}$, а величина $\mu_i^* = \mu_i^0(N) + RT \ln c_0$ не зависит от концентрации ионов и может рассматриваться как стандартный химиче-

ский потенциал в новой шкале концентраций. Теперь для идеального раствора i -го компонента $\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^* + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_0} \right)$, а слагаемое $RT \ln f_i^{(N)}$ определяет свободную энергию, связанную с отклонением свойств реального раствора от идеального в расчете на 1 моль i -го компонента.

В теории Дебая — Хюккеля предполагается, что отклонение реального раствора от идеального обусловлено энергией взаимодействия ионов с ионной атмосферой. Следовательно,

$$RT \ln f_i^{(N)} = N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \chi}{8\pi \epsilon \epsilon_0}. \quad (3.3.3)$$

Из уравнения (3.3.3), учитывая формулу (3.2.7) и соотношение $k=R/N_A$, получаем основное уравнение первого приближения теории Дебая — Хюккеля для коэффициента активности отдельного иона:

$$\ln f_i^{(N)} = - \frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon \epsilon_0 k T)^{3/2}} \sqrt{\sum (n_{i0} z_i^2)} = - \frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon \epsilon_0 k T)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}, \quad (3.3.4)$$

где J — ионная сила раствора, которая определяется соотношением

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

для 1,1-валентного электролита $c_+ = c_- = c$, и

$$J = \frac{1}{2} [c \cdot 1^2 + c \cdot (-1)^2] = c. \quad (3.3.5)$$

Объединяя константы и переходя к десятичным логарифмам, формулу (3.3.4) запишем в виде

$$\lg f_i^{(N)} = - z_i^2 h \sqrt{J}, \quad (3.3.6)$$

где

$$\begin{aligned} h &= \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{2,3026 \cdot 8 \cdot 3,1416 \cdot (0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} = \\ &= \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[(\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{K}^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

Соотношения (3.3.4) и (3.3.6) определяют коэффициент активности отдельного иона, который нельзя измерить экспериментально. На основе уравнения (3.1.16) для среднего коэффициента активности находим:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -h\sqrt{J} \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-}. \quad (3.3.7)$$

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

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

Таким образом, окончательное выражение для среднего коэффициента активности, получившее название *пределного закона Дебая — Хюккеля*, принимает вид

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}. \quad (3.3.8)$$

Рассчитанные по уравнению (3.3.8) 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 (3.1.24). Согласно формуле (3.1.24), 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 (3.3.8) позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов, которые были известны еще до создания теории Дебая — Хюккеля. Так, Я. Брёнстедом 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 (3.3.8) 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 $\approx 1\%$ передает формулу Брёнстеда. Из уравнения (3.3.8) 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 — Хюккеля. Теория передает за-

висимость коэффициентов активности в разбавленных растворах от валентного типа электролита и от температуры.

Следует, однако, отметить, что последняя зависимость оказывается весьма незначительной, поскольку повышение температуры сопровождается уменьшением диэлектрической постоянной растворителя (см. раздел 2.8), т.е. с ростом T произведение ϵT даже несколько уменьшается. В результате при переходе от 0° к 100 °C коэффициент h в формуле (3.3.8) изменяется от 0,492 до 0,609; в 0,01 М растворе 1,1-валентного электролита это соответствует уменьшению среднего коэффициента активности всего на 2,7% (от 0,893 до 0,869).

Используя выражение для коэффициента активности, можно рассчитать все парциальные молярные термодинамические характеристики раствора (молярную энтропию, мольный объем, теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение и т.д.) при низких концентрациях. Теория Дебая — Хюккеля 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 — Хюккеля следует признать весьма значительными. Однако с увеличением концентрации расхождение между теорией и опытом становится все более существенным. Ниже приведены средние коэффициенты активности при различных молярностях m 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 (3.3.8))	0,0162	0,0362	0,0511	0,1162	0,1614

Справедливость теории Дебая — Хюккеля только в разбавленных растворах (*первое приближение* этой теории) обусловлена следующими причинами:

- 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 (3.2.1), положенное в основу теории Дебая — Хюккеля.

2. Распределение Больцмана с дополнительным условием $z_i e_0 \phi \ll kT$ также справедливо только в разбавленных растворах. Используя формулу (3.2.17) при $r = 1/x$ и выражение (3.2.7), приходим к выводу, что в водных растворах 1,1-валентного электролита при 25°C это неравенство выполняется при $c \leq 0,01$ моль/л. При более низких ϵ граничное значение смещается в область более низких концентраций (например, в бутаноле $c \leq 0,0003$ моль/л).
3. В теории Дебая — Хюкеля 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 — Хюкеля получен при рассмотрении ионов в виде математических точек [см. уравнения (3.2.16) и (3.2.20)]. Очевидно, что такое допущение справедливо только в разбавленных растворах, когда можно пренебречь собственным объемом ионов.
5. Теория Дебая — Хюкеля 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. Хюккель учли собственные размеры ионов. При этом для константы интегрирования A_1 в уравнении (3.2.10) использовалась формула (3.2.15), а потенциал ионной атмосферы определялся как предел $[\phi - \phi_i]_r \rightarrow a$. Окончательно уравнение для среднего коэффициента активности приобретает вид:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \alpha a} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}, \quad (3.3.9)$$

где

$$B = \frac{e_0 (2N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(\epsilon \epsilon_0 k T)^{1/2}} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{(0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon T}} = \\ = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \left[\text{м}^{-1} \cdot (\text{л}/\text{моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2} \right].$$

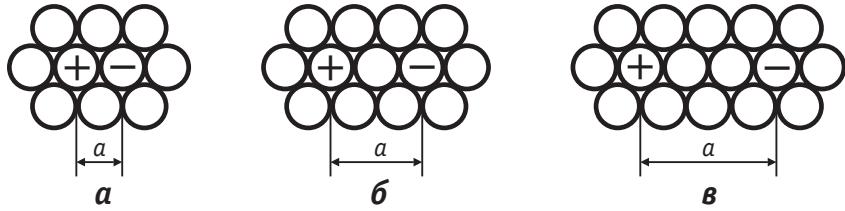


Рис. 3.3. Минимальное расстояние между ионами по различным моделям:
а — непосредственный контакт ионов; б — ионы разделены одной молекулой воды; в — ионы разделены двумя молекулами воды

Величина a по своему физическому смыслу соответствует расстоянию, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов. Однако сольватация ионов делает эту величину неопределенной (рис. 3.3). Поэтому значение a подбирают, добиваясь наилучшего соответствия формулы (3.3.9) экспериментальным данным¹. Для этого можно воспользоваться графической зависимостью $\frac{\lg f_{\pm}^{(N)}}{\sqrt{J}}$ от $-B \lg f_{\pm}^{(N)}$. Как следует из уравнения (3.3.9), тангенс угла наклона этой зависимости равен величине a .

Таким образом, формула (3.3.9) является полуэмпирической. Результаты расчета по этой формуле 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 различных моляльностей m 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. Гюнтерберг предложил записывать уравнение (3.3.9) в более простой приближенной форме

$$\lg f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}, \quad (3.3.10)$$

¹ При выборе параметра a , если ионы могут быть аппроксимированы сферами, вполне естественно рассматривать сумму ионных радиусов. Однако для комплексных ионов сложного строения такие значения часто оказываются завышенными, так как контактное расположение ионов соответствует частичному «взаимопроникновению» лигандов. Отклонения от суммы радиусов могут достигать 0,1–0,2 нм.

которая эквивалентна предположению, что для всех электролитов при 25°C $a = 0,304$ нм. Преимущество формулы (3.3.10) в том, что она не содержит произвольных констант и в то же время удовлетворительно описывает поведение многих электролитов вплоть до $J = 0,1$.

Второе приближение теории Дебая — Хюккеля 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 (3.3.9), при больших J величина $\lg f_{\pm}^{(N)}$ стремится к пределу, равному $-\frac{|z_+ z_-| h}{aB}$.

С другой стороны, экспериментальные значения $f_{\pm}^{(N)}$ при высоких концентрациях электролита начинают возрастать (рис. 3.4). В некоторых растворах это возрастание очень значительно. Так, например, в водном растворе HClO_4 при $m = 16$ $f_{\pm}^{(N)} = 500$.

Физической причиной более низкой, по сравнению с концентрацией, активности является взаимное притяжение частиц. Взаимное отталкивание частиц в растворе должно, наоборот, вызывать увеличение активности. В разбавленных растворах электролитов электростатическое притяжение ионов оказывается преобладающим: $f_{\pm}^{(N)} < 1$ и падает с ростом концентрации. Учет $\lg f_{\pm}^{(N)}$ 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 (см. рис. 3.4) 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

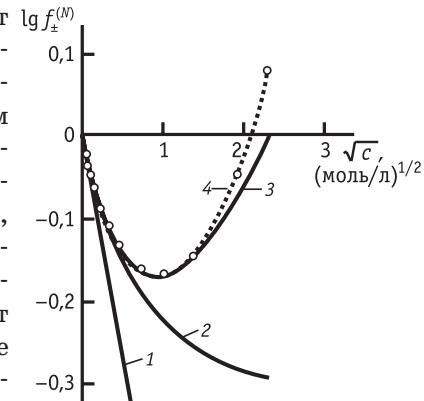


Рис. 3.4. Зависимость среднего коэффициента активности от концентрации в водном растворе NaCl :
1 — первое приближение теории Дебая — Хюккеля; 2 — второе приближение теории Дебая — Хюккеля; 3 — третье приближение теории Дебая — Хюккеля; 4 — экспериментальные данные

ион-дипольного взаимодействия. Это эквивалентно преобладанию эффекта взаимного отталкивания ионов над их взаимным притяжением; при этом $f_{\pm}^{(N)} > 1$. Таким образом, переход к концентрированным растворам сопровождается резким возрастанием коэффициентов активности. Чтобы описать возрастание коэффициентов активности при больших концентрациях раствора, в уравнение (3.3.9) было формально введено эмпирическое слагаемое CJ :

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ, \quad (3.3.11)$$

где C — константа.

Уравнение (3.3.11) известно как *третье приближение теории Дебая — Хюкеля*. Эмпирическим подбором констант a и C можно описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до концентраций $c \approx 1/2$ (см. точки на рис. 3.4).

Уравнение третьего приближения теории Дебая — Хюкеля имеет простую форму, но константа C лишена определенного физического смысла. Р. Робинсон и Р. Стокс (1948 г.) предложили количественную интерпретацию роста $\lg f_{\pm}^{(N)}$ при высоких концентрациях электролита¹. По теории Робинсона — Стокса формула второго приближения (3.3.9) должна применяться не к свободным, а к сольватированным ионам, мольная доля которых по отношению к свободному растворителю отличается от мольной доли ионов без сольватной оболочки. На это, в частности, указывают рассчитанные из эксперимента значения параметра a , превышающие сумму кристаллографических радиусов катиона и аниона. Обозначим величину, фигурирующую при таком подходе в левой части уравнения (3.3.9), как $f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)}$. Для установления связи между коэффициентами активности $f_{\pm}^{(N)}$ и $f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)}$ применяется тот же прием, что и при установлении связи между стехиометрическим коэффициентом активности бинарного электролита и истинным коэффициентом активности ионов при учете частичной диссоциации [см. уравнения (3.1.25)–(3.1.30)]. Окончательный результат можно представить в виде

$$\lg f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)} = \lg f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{v} \lg a_0 + \lg \frac{s + v - n_s}{s + v}, \quad (3.3.12)$$

где n_s — число гидратации соли, т. е. $v_+ n_h^+ + v_- n_h^-$; a_0 — активность воды; $s = 1000 / (M_0 m)$ — число молей воды, приходящихся на один моль безводного растворяющего вещества.

¹ В 1950–1951 гг. независимо аналогичный подход развел К. Икеда.

Приравнивая $\lg f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)}$ правой части уравнения (3.3.9), получаем:

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} - \frac{n_s}{v} \lg a_0 - \lg \frac{s+v-n_s}{s+v}. \quad (3.3.13)$$

Поскольку $a_0 < 1$ и $\frac{s+v-n_s}{s+v} < 1$, то оба дополнительных слагаемых в уравнении (3.3.13) приводят к возрастанию коэффициента активности по сравнению со вторым приближением теории Дебая — Хюккеля, 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/л¹. Хотя уравнение (3.3.13), как и третье приближение теории Дебая — Хюккеля, содержит два эмпирических параметра, его следует предпочесть формуле (3.3.11), поскольку величина n_s имеет определенный физический смысл. Если пренебречь вторым слагаемым в правой части уравнения (3.3.13) и предположить, что

$\frac{n_s}{s+v} \ll 1$, то это уравнение можно привести к виду

$$\lg f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + \frac{M_0 n_s}{2,3 \cdot 1000} m, \quad (3.3.14)$$

что в какой-то мере обосновывает третье приближение теории Дебая — Хюккеля. 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, $\frac{M_0 n_s}{2,3 \cdot 1000} = 0,027$, тогда как

$C = 0,055$. Это расхождение объясняется пренебрежением вторым слагаемым в правой части уравнения (3.3.13). В самом деле, в

¹ Строго говоря, теория Робинсона — Стокса позволяет рассчитать не коэффициент активности, а суммарную величину $\lg f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{v} \lg a_0$, так как активность воды a_0 берется из экспериментальных данных. В теории Икеда, построенной аналогичным способом, член $\frac{n_s}{v} \lg a_0$ в уравнении (3.3.13) отсутствует, и поэтому 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.

теории Икеда, где это слагаемое отсутствует, для водных растворов NaCl параметр $n_s = 6$, а потому $\frac{M_0 n_s}{2,3 \cdot 1000} = 0,047$.

Недостатком теории Робинсона—Стокса является то, что числа сольватации n_s , получаемые из сопоставления экспериментальных данных с уравнением (3.3.13), не аддитивны по отдельным ионам, например $n_s^{(\text{NaCl})} - n_s^{(\text{KCl})} = 1,6$, но $n_s^{(\text{NaI})} - n_s^{(\text{KI})} = 3,0$. Выше (в табл. 3.1) приведены, среди прочих, аномально высокие коэффициенты активности в некоторых концентрированных растворах электролитов. На сегодняшний день не существует адекватных модельных описаний такого резкого роста коэффициента активности с концентрацией. Рост связан, по-видимому, с возникновением очень сильных (по сути химических) взаимодействий между частицами, имеющими ненасыщенные гидратные оболочки.

3.4. Применение теории Дебая—Хюкеля к слабым электролитам и смешанным растворам электролитов

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

$$K_t = \frac{a_{\text{C}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{CA}}}, \quad (3.4.1)$$

где K_t — термодинамическая константа диссоциации.

Так как $a_{\text{C}^+} = c_{\text{C}^+} f_+$, $a_{\text{A}^-} = c_{\text{A}^-} f_-$ и $a_{\text{CA}} = c_{\text{CA}} f_{\text{CA}}$, то нетрудно вывести соотношение между K_t и кажущейся константой диссоциации K , определяемой уравнением вида (1.3.2):

$$K_t = \frac{c_{\text{C}^+} f_+ c_{\text{A}^-} f_-}{c_{\text{CA}} f_{\text{CA}}} = K \frac{f_+ f_-}{f_{\text{CA}}}. \quad (3.4.2)$$

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

$$K_t = K f_+ f_- = K f_\pm^2, \quad (3.4.3)$$

или

$$\text{p}K_t = \text{p}K - 2 \lg f_\pm. \quad (3.4.4)$$

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 — Хюкеля,

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \sqrt{\alpha c}. \quad (3.4.5)$$

Таким образом,

$$pK = pK_t - \sqrt{\alpha c}, \quad (3.4.6)$$

т. е. pK зависит от концентрации слабого электролита.

Экспериментальные данные в разбавленных водных растворах уксусной кислоты (рис. 3.5), а также в водных растворах других слабых органических кислот подтвердили вывод о линейной зависимости pK от $\sqrt{\alpha c}$ с наклоном, предсказываемым предельным законом Дебая — Хюкеля. В менее разбавленных растворах начинаются отклонения от уравнения (3.4.6) из-за неприменимости теории Дебая — Хюкеля. 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.

Реальные растворы, встречающиеся на практике (морская вода, промышленные стоки, жидкости в клетках живых организмов), всегда содержат смеси электролитов, т. е. более двух видов ионов. Проблема расчета (предсказания) коэффициентов активности и подвижностей отдельных ионов в таких системах еще не получила оптимального решения.

Равновесные характеристики отдельных ионов в смесях можно извлечь, например, из измерений ЭДС, если использовать электроды, обратимые по каждому из ионов. Транспортные свойства отдельных ионов в аналогичных системах опреде-

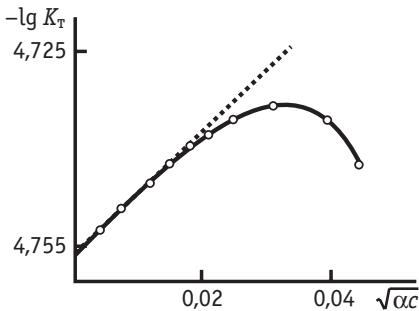


Рис. 3.5. Зависимость константы диссоциации уксусной кислоты от концентрации

ляют, как правило, в опытах с радиоактивной меткой. Зависимости такого рода парциальных характеристик от состава лишь в редких случаях удается выразить через средние коэффициенты активности или подвижности для однокомпонентных растворов с помощью мольно-аддитивных соотношений¹.

В рамках подхода Дебая — Хюккеля можно получить средние коэффициенты активности каждого из двух электролитов, подставляя в уравнения для обоих реальную (учитывающую присутствие другого компонента) ионную силу. Однако при этом смысл среднего коэффициента активности несколько изменяется. Например, в смесях хлоридов и соляной кислоты вклад в средний коэффициент активности для каждого из электролитов будут давать все ионы хлора, присутствующие в системе.

Еще сложнее обстоит дело с применением к смесям уравнения второго приближения теории Дебая — Хюккеля. С учетом определения химического потенциала каждого компонента как частной производной полной свободной энергии системы по концентрации, для смесей электролитов I и II должно выполняться равенство

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm(I)}}{\partial m_{II}} \right)_{m_I} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm(II)}}{\partial m_I} \right)_{m_{II}}. \quad (3.4.7)$$

Дифференцируя уравнение (3.3.9), легко показать, что условие (3.4.7) будет справедливо только при равенстве параметра расстояния a для обоих электролитов, что в общем случае неверно. Это затруднение можно обойти, используя уравнения с двумя параметрами, например (3.3.11), что, однако, лишает подход физической строгости.

А. Гуггенгейм предложил подход, представленный ниже в не слишком громоздкой форме только для 1,1-электролитов $C_I A_I$ и $C_{II} A_{II}$. А. Гуггенгейм предполагал, что чувствительны к природе ионов только взаимодействия противоположно заряженных ионов, а отталкивательные взаимодействия ионов с зарядом одного знака не специфичны. Для средних коэффициентов активности это приводит к следующим выражениям, согласующимся с условием (3.4.7) и содержащим набор эмпирических параметров b , каждый из которых зависит от природы одного вида анионов и одного вида катионов:

¹ В первом приближении мольно-аддитивны, например, термодинамические свойства смесей $KCl + MgCl_2$, $LiCl + CaCl_2$.

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{\pm(I)} &= -\frac{h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + [2b_{C_I - A_I} N_I + (b_{C_{II} - A_I} + b_{C_I - A_{II}})(1 - N_I)]m; \\ \ln \gamma_{\pm(II)} &= -\frac{h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + [2b_{C_{II} - A_{II}}(1 - N_I) + (b_{C_{II} - A_I} + b_{C_I - A_{II}})N_I]m.\end{aligned}\quad (3.4.8)$$

Уравнения (3.4.8) неплохо согласуются с экспериментальными данными для систем с постоянной общей моляльностью m при переменных соотношениях различных компонентов. Они обосновывают правило Харнеда: логарифм коэффициента активности электролита I в смеси с постоянной моляльностью линейно зависит от моляльности другого компонента — электролита II.

Комбинируя уравнения (3.4.8) с уравнением Гиббса — Дюгема

$$N_I \cdot d\mu_I + (1 - N_I) \cdot d\mu_{II} = 0, \quad (3.4.9)$$

получим для смешанных электролитов нелинейную зависимость изотонического коэффициента Вант-Гоффа (см. раздел 1.3) от состава. Она, однако, становится линейной, если два электролита имеют один общий ион.

3.5. Растворимость и теория Дебая — Хюккеля

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

$$L_s = (v_+ s_0)^{v_+} (v_- s_0)^{v_-} f_0^v = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) s_0^v f_0^v, \quad (3.5.1)$$

или для 1,1-валентной соли

$$L_s = s_0^2 f_0^2, \quad (3.5.2)$$

где f_0 — средний коэффициент активности соли в ее насыщенном растворе.

Если в раствор добавлена соль, не содержащая общих ионов с малорастворимой солью, то

$$L_s = s^2 f^2, \quad (3.5.3)$$

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 (3.5.2) и (3.5.3) следует:

$$\frac{s}{s_0} = \frac{f_0}{f}, \quad (3.5.4)$$

или

$$\lg \left(\frac{s}{s_0} \right) = \lg f_0 - \lg f. \quad (3.5.5)$$

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

$$\lg \left(\frac{s}{s_0} \right) = |z_+ z_-| h (\sqrt{J} - \sqrt{J_0}), \quad (3.5.6)$$

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 — Хюккеля 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 аммиакатов кобальта в присутствии хлорида натрия, нитрата калия и других солей в концентрациях, соответствующих пределам применимости теории Дебая — Хюккеля.

3.6. Ионная ассоциация в растворах электролитов

В. К. Семенченко (1924 г.) и Н. Бьеерум (1926 г.) указали, что в теории Дебая — Хюккеля не учитывается возможность сближения 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*¹. В растворах 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. Это проявляется в аномалиях электропроводности, рассмотренных ниже в разделе 4.7.

В координационной химии ионные пары и их аналоги — многочастичные ассоциаты — относят к классу внешнесферных комплексных соединений (А. Вернер, 1913 г.). Как и другие комплексные соединения, внешнесферные ассоциаты могут быть насыщенными и ненасыщенными, их возможные составы определяются предельным координационным числом центрального

¹ В работах В. К. Семенченко для ионных пар использовался термин «квазимолекулы».

иона. Для ионных пар и ассоциатов характерны, как и для любых других комплексов, закономерное изменение ступенчатых констант устойчивости с ионной силой и определенная геометрическая конфигурация.

Ионные пары находятся в динамическом равновесии с ионами раствора. Время существования каждой отдельной ионной пары составляет порядка 1 нс, т. е. примерно на два порядка больше характерных времен релаксации сольватных оболочек ионов. Поскольку в каждый момент времени часть ионов оказывается связанной в ионные пары, при термодинамическом рассмотрении необходимо учитывать удаление из раствора некоторого числа свободных ионов. По аналогии с константой диссоциации в теории Аррениуса для процесса образования ионных пар



можно ввести константу ассоциации K_{acc} :

$$K_{\text{acc}} = \frac{a_{C^+ \cdot A^-}}{a_{A^-} a_{C^+}}. \quad (3.6.1)$$

Разумеется, ионные пары следует отличать от молекул СА, так как стабилизирующие их взаимодействия являются более слабыми, чем ковалентные, и расстояние между частицами C^+ и A^- в них больше, чем в молекулах СА.

Промежуточная ситуация реализуется в случае внутрисферной ассоциации, т. е. в условиях существенного вклада ковалентных взаимодействий при комплексообразовании. Классификация комплексных соединений в терминах внешне- и внутрисферных в принципе условна и, как правило, основана на отсутствии или наличии геометрических искажений каждого из ассоциирующихся фрагментов в результате связывания в комплекс. Например, если у гексааммиачного комплексного катиона при образовании ионной пары с анионом не изменилось число молекул аммиака в ближайшем окружении и их расположение, то говорят о внешнесферном ассоциате. В случае некомплексных ионов признаком внешнесферного характера ассоциации может служить сохранение структуры сольватной оболочки (формально при этом можно говорить об аквакомплексах).

Типичным примером внешнесферной одноступенчатой ассоциации является образование ионных пар в растворах 1,1-электролитов на основе катионов щелочных металлов (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Константы ассоциации $K_{\text{асс}}$ солей щелочных металлов в водных растворах при температуре 298 К, экстраполированные к нулевой ионной силе

Ион	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	0,65	0,61	0,60	—
Na^+	1,43	0,93	0,77	0,61
K^+	2,04	1,11	1,01	0,94
Rb^+	2,18	1,20	1,32	1,33
Cs^+	2,35	1,59	1,59	1,56

Существуют и другие принципы классификации ионных ассоциатов, опирающиеся на разнообразные (в том числе непрямые) данные физико-химических методов, в первую очередь — метода спектроскопии ЯМР. Одной из наиболее распространенных является классификация по структуре сольватных оболочек (см. рис. 3.3):

- контактные ионные пары, в которых катион и анион находятся в непосредственном контакте друг с другом;
- сольватированные ионные пары, в которых катион и анион связаны друг с другом через одну молекулу растворителя;
- сольватно разделенные (или рыхлые) ионные пары, в которых катион и анион удерживаются вместе электростатическими силами, но между ними имеется значительное количество молекул растворителя.

Лишь последний тип ионных пар является однозначно внешнесферным.

Для ионных систем, склонных к многоступенчатой ассоциации, в ряде случаев полезна классификация по числу связанных ионов, например:

- бинарные ассоциаты;
- катионные, анионные и нейтральные ионные тройники — так называемые кластерные образования типа $\text{C}^+\text{A}^-\text{C}^+$, $\text{A}^-\text{C}^+\text{A}^-$, $\text{A}^-\text{C}^{2+}\text{A}^-$ и др.;
- квадруполи, например $\text{C}^+\text{A}^-\text{C}^+\text{A}^-$ и т. п.

Установить точные количественные соотношения между различными ассоциатами такого типа, одновременно присутствующими в системе, можно лишь в рамках каких-либо модельных предложений. Решение этой задачи является тем более точным, чем

сильнее изменяется размер ассоциата при переходе от предыдущей ступени к последующей.

Объединение ионов в пары и более сложные агрегаты влияет на электропроводность растворов, что обеспечивает возможность независимого определения констант ассоциации. Первую попытку осуществить теоретический расчет таких констант предпринял Н. Бьеерум. Используя радиальную функцию распределения ионов вблизи центрального иона, он рассчитал вероятность W нахождения иона в некотором элементе объема сферы толщиной dr на расстоянии r от центрального иона и обнаружил, что зависимость W от r имеет четко выраженный минимум при

$$r_{\min} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}.$$

При 20°C для водного раствора 1,1-валентного

электролита $r_{\min} = 0,365$ нм, для 2,2-валентного электролита $r_{\min} = 1,42$ нм. Н. Бьеерум предположил, что ионные пары образуются, если ионы сближаются на расстояние $r < r_{\min}$. Интегрирование функции $W dr$ в пределах от r , равного сумме радиусов ионов, до r_{\min} позволяет найти долю ионных пар в растворе, а следовательно, и константу ассоциации K_{acc} .

Теория Бьеерума, игнорирующая все виды взаимодействий, кроме электростатических, указывает, что вероятность образования ионных пар растет с ростом зарядов ионов и с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Такое же соотношение в рамках статистико-механического подхода было выведено В. В. Толмачевым и С. В. Тябликовым. Подтверждение этих выводов было получено при изучении растворов феррицианида лантана $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ в воде и в смесях воды с этанолом, гликолем, ацетоном, диоксаном и глицином, а также для растворов азотно-кислого тетраизоамиламмония в различных смесях воды с диоксаном. В то же время количественного согласия теоретических и экспериментальных констант для подавляющего большинства систем достигнуть на этой основе не удается. Теория Бьеерума является приближенной также потому, что исходит из сферической модели ионов, не учитывает дискретности (молекуллярной природы) растворителя, сольватации ионных пар и других эффектов.

Предпринимались различные попытки усовершенствования модели ионной ассоциации. Наиболее широко используется и не плохо согласуется с экспериментом для внешнесферных ассоциатов уравнение Фуосса (1959 г.), в котором электростатическая составляющая учтена так же, как в теории Бьеерума, но введены дополнительно предэкспоненциальный множитель, описываю-

щий притяжение неэлектростатической природы, а также поправка на ионную силу раствора:

$$K_{\text{acc}} = \frac{4\pi N_A r_{\min}^3 \exp\left[-\frac{U(r_{\min})}{kT}\right]}{3000}, \quad (3.6.2)$$

где

$$U(r_{\min}) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\epsilon r_{\min} (1 + B \sqrt{J} \cdot r_{\min})}. \quad (3.6.3)$$

Уравнение Фуосса¹ также относится к сферической модели ионов, не учитывает реального строения растворителя, сольватации ионных пар и ряда других эффектов. Дальнейшие усовершенствования теории образования ионных пар проводились в рамках усложненных физических моделей (см. раздел 3.8) и были направлены на уточнение соотношений для коэффициентов активности в концентрированных растворах. Сведения об ансамблях ионных пар представляют большой интерес также для химической и электрохимической кинетики.

В гомогенных реакциях ионные пары могут выступать как реагенты, а также как интермедиаты процессов с переносом заряда. Поэтому концепция ионных пар широко используется при интерпретации механизмов и закономерностей реакций в жидкой фазе.

Известны многочисленные примеры систем, в которых долгоживущие ионные ассоциаты являются предшественниками образования твердых комплексных соединений (например, берлинская лазурь и ее аналоги), а иногда и полимеров. Поэтому уточнение строения ионных пар позволяет контролировать и варьировать свойства синтезируемых из растворов твердых фаз.

Координационно-химический подход к проблеме ионной ассоциации в сочетании с систематизацией экспериментальных данных по внешнесферным ассоциатам приводит к заключению о том, что роль неэлектростатических взаимодействий в стабилизации ионных пар очень велика. В частности, зафиксированы процессы внешнесферной ассоциации с участием незаряженных частиц и даже ионов с зарядами одинакового знака, например образование анион-анионных пар $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \cdot \text{SCN}^-$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В последнем случае электростатическое взаимодействие является дестабилизирующим, но более слабым по сравнению с химическим связыванием. Такие слабо-

¹ Формулы (3.6.2) и (3.6.3) традиционно приводятся в системе единиц СГСЭ.

связанные ассоциаты удается обнаруживать по появлению в спектрах поглощения растворов дополнительной полосы в результате фотопереноса заряда в ассоциате.

3.7. Эмпирические и полуэмпирические методы описания термодинамических свойств растворов

Предпринимались и предпринимаются многочисленные попытки вывода количественных соотношений для термодинамических свойств растворов. В основном они ориентированы на согласование с экспериментом в более широком диапазоне концентраций, чем классическая теория Дебая — Хюкеля. Эти попытки можно разделить на два больших направления: эмпирическое или полуэмпирическое и теоретическое, базирующееся на методах статистической и квантовой физики (см. раздел 3.8).

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 М хорошо описываются уравнением

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ + DJ^2. \quad (3.7.1)$$

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

$$G = G_0 + RT \ln \Phi_1 - N\Phi_2, \quad (3.7.2)$$

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.

Для концентрированных растворов функция Φ_2 может быть выражена как

$$\Phi_2 = RT(a + b\sqrt{c}), \quad (3.7.3)$$

где a и b — коэффициенты, зависящие от давления, температуры и природы электролита.

Используя уравнение (3.7.3), 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.

Подход А. Питцера представляет собой модификацию теории Дебая — Хюккеля путем учета короткодействующих сил серией вириальных коэффициентов (они являются подгоночными параметрами) по концентрации. Коэффициенты были табулированы А. Питцером для большого числа различных электролитов. Для 1,1-электролитов они обеспечивают согласие с экспериментом при концентрациях до 3–6 М, для несимметричных электролитов — как правило, до 1–2 М.

Большое число теоретических работ посвящено уточнению классической модели теории Дебая — Хюккеля за счет учета следующих эффектов: собственного объема ионов; изменения диэлектрической проницаемости вблизи ионов вследствие диэлектрического насыщения растворителя и (или) макроскопической диэлектрической проницаемости в объеме раствора в зависимости от концентрации; изменения количества «свободного» растворителя; изменения энергии сольватации ионов и структуры раствора с концентрацией. К этому же направлению¹ следует отнести и рассмотренные в разделе 3.6 теоретические подходы к описанию ассоциации ионов (неполной диссоциации), а также родственные подходы к учету специфического взаимодействия ионов. Однако в каждой из такого рода работ учитывают, как правило, только один или два из перечисленных эффектов, что не позволяет описать всю совокупность свойств растворов без привлечения дополнительных соображений, не учтенных в исходных посылках теории.

Эффективный учет на полуэмпирическом уровне большой группы обсуждаемых эффектов может быть проведен в рамках модели квазикристаллической решетки. Нижняя граница концентраций, при которой имеет смысл эта модель, определяется путем расчета среднего расстояния между ионами в растворе d . Поскольку величина $1/\kappa$ обратно пропорциональна \sqrt{c} , а величина d обратно пропорциональна $\sqrt[3]{c}$, соотношение между $1/\kappa$ и d изменяется при изменении концентрации. В водном растворе 1,1-валентного электролита при температуре 25 °C, когда $\epsilon = 78,3$, $1/\kappa = 0,304 \text{ c}^{-1/2}$, а $d = 0,94 \text{ c}^{-1/3}$ ($1/\kappa$ и d в нм при $[c] = \text{моль/л}$), а потому равенство $1/\kappa = d$ выполняется при концентрации $c_* = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Если $c > c_*$, то $1/\kappa < d$, и наоборот: если $c < c_*$, то $1/\kappa > d$.

¹ Это направление представлено работами В. Ла-Мера и К. Зандвела, Н. Бьеррума, Р. Фуосса и Ч. Краусса, М. Эйтгена, Е. Викке и др.

При концентрациях, превышающих c_* , в рамках модели размытой квазикристаллической решетки энергию взаимодействия между ионами с точностью до постоянного множителя можно рассчитать по формуле, аналогичной формуле (3.2.22), но с заменой $1/\chi$ на d . Если, как и в теории Дебая — Хюккеля, отклонение от идеальности в растворе электролита связывать только с электростатическими взаимодействиями ионов, то для логарифма коэффициента активности нетрудно получить уравнение вида

$$\ln f_{\pm} = -k \sqrt[3]{c}, \quad (3.7.4)$$

которое впервые еще в 1918 г. (т.е. до создания теории Дебая — Хюккеля) было предложено в работе Дж. Гхоса. Опытные данные для водных растворов электролитов в интервале концентраций от 0,01 до 0,1 М хорошо согласуются с формулой (3.7.4).

Задача более строгого обоснования этой формулы и расчета входящего в нее коэффициента пропорциональности k может быть в принципе решена в рамках рассмотрения энергии взаимодействия ионов в квазикристаллической решетке как работы раздвижения ионов от расстояния d_0 , характеризующего их максимальное сближение, до среднего расстояния между ионами d . В таком расчете используемую обычно молярную концентрацию c заменяют на моляльность m , а диэлектрическую постоянную раствора на диэлектрическую постоянную чистого растворителя. Предполагается, что эта операция компенсирует уменьшение диэлектрической постоянной раствора с ростом его концентрации благодаря тому, что m растет быстрее, чем c [см. уравнение (3.1.22)]. Расстояние d_0 , как и параметр a во втором приближении теории Дебая — Хюккеля, необходимо находить из опытных данных. При этом величина d_0 эффективно отражает как геометрические размеры ионов, так и возможность их ассоциации. Еще одним допущением является то, что при не слишком малых концентрациях раствора константа Маделунга квазикристаллической решетки определяется только валентным типом электролита и не зависит ни от его концентрации, ни от температуры раствора.

При выполнении всех этих условий средний коэффициент активности в шкале моляльностей выражается формулой (Е. М. Кузнецова):

$$\ln \gamma_{\pm} = -k_1 m^{1/3} + k_2 m, \quad (3.7.5)$$

где

$$k_1 = \frac{5N_A^{1/3}e_0^2(z_+|z_-|)^{3/2}}{6\varepsilon_0\varepsilon kT v^{1/6}}; \quad (3.7.6)$$

$$k_2 = \frac{125N_A e_0^2(z_+|z_-|)^{3/2}v^{1/2}d_0^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT}. \quad (3.7.7)$$

В отличие от предельного закона Дебая — Хюкеля в водных растворах несимметричных электролитов (например, BaCl_2 , LaCl_3 и др.) формула (3.7.5) с $k_2 = 0$ обеспечивает значительно лучшее согласие с опытом при $m = 0,01$ и даже при $m = 0,1$. Учет второго слагаемого в формуле (3.7.5) с эмпирическим параметром k_2 позволяет описать опытные данные по коэффициентам активности вплоть до концентраций порядка 1 М.

Если обозначить координаты минимума на зависимости $\ln\gamma_{\pm}$ от m через $\ln\gamma_{\pm}^*$ и m_* , то из уравнения (3.7.5) и условия $\partial\ln\gamma_{\pm}/\partial m = 0$ следует:

$$k_2 = \frac{k_1}{3m_*^{2/3}} \quad \text{и} \quad \ln\gamma_{\pm}^* = -\frac{2}{3}k_1 m_*^{1/3}. \quad (3.7.8)$$

Используя соотношения (3.7.8), уравнение (3.7.5) можно представить в виде

$$\frac{\ln\gamma_{\pm}}{\ln\gamma_{\pm}^*} = 1,5 \left(\frac{m}{m_*} \right)^{1/3} - 0,5 \left(\frac{m}{m_*} \right). \quad (3.7.9)$$

Откладывая экспериментальные данные для различных электролитов в координатах уравнения (3.7.9), можно убедиться в том, что все они удовлетворительно ложатся на одну прямую линию, проходящую с единичным наклоном через начало координат.

Наибольший интерес на современном этапе представляют работы другого теоретического направления¹, в которых пытаются рассчитать термодинамические и динамические свойства растворов исходя из концепции их ионно-молекулярной структуры, с использованием общего статистического аппарата Гиббса. Большинство таких работ базируется на методе коррелятивных функций Боголюбова (см. раздел 3.8). Необходимым условием проведения реалистичных расчетов такого рода является знание микроскопического строения растворов и взаимосвязи его с наблюдаемыми на опыте термодинамическими величинами.

¹ Это теоретическое направление представлено работами Г. Крамерса, Р. Фаулера, Л. Онзагера, Дж. Киркуда, 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, К. Хайнцигера и др.

В завершение этого раздела необходимо упомянуть не получившие широкого распространения подходы, основанные на небольцмановских законах распределения. В них при вычислении плотности заряда, подставляемой в уравнение Пуассона, используются распределения Ферми — Дирака или Бозе — Эйнштейна. В простейшем варианте этот подход приводит к решению, аналогичному формуле (3.2.11). Однако величина, являющаяся аналогом радиуса ионной атмосферы, характеризуется более сложной зависимостью от концентрации. Итоговое выражение для коэффициента активности аналогично формулам Икеды и Робинсона — Стокса (3.3.12).

3.8. Современное состояние и перспективы развития теории растворов электролитов

Рассмотренные выше классические представления о растворах электролитов можно охарактеризовать как континуальные модели, в которых ионы представляются в виде заряженных жестких сфер, погруженных в непрерывную диэлектрическую среду (континуум). Такие модели называют иногда «примитивными». Однако при внесении в них целого ряда физически обоснованных уточнений удается получить результаты, близкие к реальности.

Наиболее принципиальным недостатком «примитивных» моделей является игнорирование пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, т. е. локального снижения диэлектрической проницаемости в ближайшей окрестности ионов, в первом приближении — в пределах первой сольватной оболочки. Ответственными за пространственную дисперсию в протонных растворителях являются, как уже отмечалось выше, диэлектрическое насыщение при упорядочении ближайших диполей в сильном электрическом поле иона и разрушение структуры растворителя в результате вовлечения части молекул в сольватные оболочки. Для ряда растворителей в случае преобладания эффектов диэлектрического насыщения пространственное распределение диэлектрической проницаемости можно удовлетворительно описать ступенчатой зависимостью: она равна $\epsilon = \epsilon_{\text{оп}}$ в пределах первой сольватной оболочки и скачком увеличивается до $\epsilon = \epsilon'$ при больших расстояниях от центра иона (рис. 3.6). Для протонных растворителей, в том числе воды, вследствие рассмотренных в разделе 2.7 особенностей процессов релаксации картина, по-видимому, существенно сложнее, а

в пределах первой сольватной оболочки величина диэлектрической проницаемости близка к ϵ при частотах инфракрасной области.

При усовершенствовании континуальных моделей неизбежно возникают эмпирические модельные параметры, но без таких параметров не удается обойтись и в более совершенных подходах. Основной задачей является, вообще говоря, не расчет параметров, а описание общего вида зависимостей наблюдаемых термодинамических свойств от температуры, концентрации, давления, состава и т. д.

Так, с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости для энергии сольватации вместо уравнения (2.3.5) можно получить:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} \right) + \frac{1}{\rho_{\text{оп}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right], \quad (3.8.1)$$

где $\rho_{\text{оп}}$ — радиус корреляции для ориентационной поляризации, близкий в первом приближении к толщине сольватной оболочки.

Это уравнение дает более близкие к эксперименту значения ΔG_s . С учетом пространственной дисперсии ϵ можно обосновать и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости, и зависимости этой величины от концентрации электролита.

«Непримитивные» модели, в которых растворитель и ионы электролита рассматриваются в одинаковом микроскопическом масштабе, можно условно разделить на две группы. Первая характеризуется рассмотрением жидких фаз как сильно разупорядоченных кристаллов (дальний порядок в которых существует, как правило, на расстояниях около 4–5 молекулярных диаметров). Вторая группа моделей основывается на описании жидкостей как сильно неидеальных газов. В «непримитивных» моделях молекулы растворителя аппроксимируют твердыми сферами, являющимися диполями, или точечными диполями.

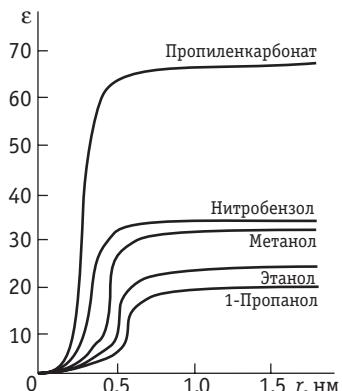


Рис. 3.6. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от расстояния, отсчитываемого от центра сольватируемого иона

Развитие моделей неидеальных газов в рамках статистической механики основано на рассмотрении бинарных (парных) корреляционных

функций, которые можно прямо сопоставлять с экспериментальными данными дифракционных методов¹.

Парная корреляционная функция $\mathcal{J}(r)$ — это нормированная на плотность вещества вероятность найти частицу в точке с координатой r при фиксировании (в точке с нулевой координатой) другой, взаимодействующей с ней частицы. Такая функция является характеристикой локальной плотности и связана некоторым интегральным уравнением с потенциальной энергией системы U . В свою очередь, U является суммой энергий всех парных, тройных и более сложных взаимодействий, причем вклад парных взаимодействий является преобладающим. Решение проблемы взаимосвязи энергий парного взаимодействия $u(r)$ и потенциальной энергии системы U является основным предметом статистико-механической теории растворов.

При построении парных корреляционных функций необходим учет так называемых «непрямых взаимодействий». Таковыми являются взаимодействия одной из частиц пары с любой третьей частицей, формирующиеся в результате влияния на последнюю второй из частиц рассматриваемой пары. Учет таких взаимодействий, выраженных через параметры зависимости $u(r)$, приводит к необходимости решать сложные системы интегральных уравнений. В отсутствие каких-либо упрощений [подход, в зарубежной литературе называемый «*hypernetted chain approximation*» (HNC)] интегральные уравнения могут быть решены только численно. Имеются ограничения по размерам моделируемого ансамбля, так как даже современные быстродействующие компьютеры позволяют решать уравнения HNC лишь для систем, содержащих не более тысячи атомов. Много полезных результатов было получено, однако, и при анализе ансамблей меньшего размера.

Статистико-термодинамическое рассмотрение предполагает, что рассматриваемый ансамбль частиц является каноническим, т. е. среднее значение любой функции $f(r) — \langle f \rangle$ — от всех координат r составляющих его частиц может быть найдено по формуле

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(r) \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) dr}{\int f(r) dr}, \quad (3.8.2)$$

где интегрирование проводится по всему объему системы (конфигурационному пространству). Иными словами, все невзаимодей-

¹ Впервые на основании другого алгоритма этот подход использовал А. Мильнер еще в 1912 г.

ствующие системы в бесконечном ансамбле находятся в одном и том же термодинамическом состоянии и различаются только на микроскопическом уровне. С учетом фундаментального постулата статистической термодинамики об эквивалентности усреднения по времени и по ансамблю можно говорить о том, что все системы в ансамбле имеют равные объемы, температуры и включают одинаковое число частиц.

Существуют различные подходы к переходу от рассчитываемых в «непримитивных» моделях потенциальных энергий к измеряемым термодинамическим величинам. Уравнение состояния при описании системы в терминах парных взаимодействий имеет вид:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{N}{6VkT} \int_0^{\infty} g(r) \frac{du(r)}{dr} 4\pi r^3 dr. \quad (3.8.3)$$

На основе уравнения (3.8.3) можно рассчитать давление, а затем, исходя из термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (3.8.4)$$

определить свободную энергию Гиббса интегрированием давления по объему при постоянной температуре.

Для решения интегральных уравнений НС применяется метод Монте-Карло (МК), основанный на нахождении минимума потенциальной энергии канонического ансамбля при заданных постоянных объеме и температуре. Парный потенциал i -й и j -й частиц в приближении твердых сфер равен бесконечности внутри иона (парная корреляционная функция равна нулю), а при расстояниях, больших радиусов ионов, обычно выражается как кулоновский с поправкой на ван-дер-ваальсовы взаимодействия (потенциал Леннарда — Джонса)¹:

$$U_{i,j} = \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{i,j}} - \frac{A}{r_{i,j}^6} + \frac{B}{r_{i,j}^{12}}. \quad (3.8.5)$$

Второе и третье слагаемые в правой части уравнения (3.8.5) отвечают соответственно притяжению и отталкиванию диполей (отталкивание, определяемое взаимодействием электронов близко

¹ В ранних работах использовались более простые выражения для парного потенциала, что обеспечивало аналитические решения. Например, А. Е. Глауберман и И. Р. Юхновский рассматривали парный потенциал вида

$$U_{i,j} = \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{i,j}} [1 + \exp(-Cr)], \text{ где } C \text{ — константа.}$$

расположенных частиц, резче ослабляется с расстоянием). Величины A и B являются эмпирическими параметрами. С целью более точного учета ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий модифицируют вид парного потенциала (например, степенные зависимости в уравнении (3.8.5) заменяют экспоненциальными).

При использовании наиболее распространенной версии метода МК вначале задают произвольную первоначальную конфигурацию N частиц в объеме V и рассчитывают потенциальную энергию системы U . Затем каждой частице по очереди предоставляют возможность случайным образом изменить положение и определяют ΔU . Если $\Delta U < 0$, то такое перемещение частицы учитывается при дальнейшем рассмотрении эволюции ансамбля. Если $\Delta U > 0$, проводится сравнение $\exp(-\Delta U/kT)$ и некоторого случайного числа p ($0 < p < 1$). Не игнорируются только те переходы, для которых экспонента оказывается меньше p , в противном случае в конфигурационную цепь снова включается предыдущая конфигурация. Множество перемещений такого рода приводит к равновесному распределению частиц, при котором U минимально.

Если рассчитанные из полученной величины U характеристики свойств раствора, а также конфигурационные свойства удовлетворительно согласуются с экспериментальными, это свидетельствует в пользу корректности заложенного в основу расчета парного потенциала. Расчеты методом МК в целом хорошо описывают периодический характер распределения ионов в растворе (размытая кристаллическая решетка). Зависимость средних коэффициентов активности от концентрации в области средних концентраций получается близкой к «закону корня кубического».

Метод молекулярной динамики (МД), получивший развитие при достижении достаточно высокого быстродействия компьютеров, предполагает задание наряду с парными потенциалами также скоростей всех частиц ансамбля с постоянными N , V и полной энергией (микроканонический ансамбль). На основе численного решения системы дифференциальных уравнений ньютоновской механики проводят расчет мгновенных скоростей и траекторий движения взаимодействующих частиц. В результате температуру системы можно вычислить усреднением кинетической энергии по времени. Наряду со структурными характеристиками метод МД позволяет получать также динамические характеристики ансамбля и рассчитывать из них вязкости, коэффициенты диффузии и другие величины.

Очевидно, что оба рассмотренных метода компьютерного моделирования — МК и МД (которые, разумеется, применимы и

вне рамок HNC, т. е. для более простых моделей) — наряду с проблемами стоимости и продолжительности расчета имеют существенные ограничения и методические недостатки. Требует специального решения проблема фиксации границ ячейки, в которую заключены частицы ансамбля. Ограничение на количество частиц приводит к недостаточности рассматриваемых ансамблей при моделировании растворов реального состава. Наиболее результативны поэтому расчеты для чистых растворителей, а также для кластеров, образуемых единичным ионом и большим (100 и более) числом молекул воды (модель разбавленных растворов).

В методе МД движение частиц молекулярного и атомного размеров описывается законами классической механики, что некорректно для частиц малых масс и размеров. Перспективы развития метода связаны с учетом квантовых эффектов движения частиц.

Еще одним современным направлением является сочетание методов МД и МК с квантово-химическими расчетами высокого уровня. Наиболее продвинуты *ab initio* расчеты комплексов металлов с водой и другими растворителями. Эти системы могут рассматриваться как модели ионов с ближайшей сольватной оболочкой.

Сочетание различных методов позволяет устраниТЬ еще одно ограничение метода МД, возникающее при обычно принимаемом допущении об аддитивности парных потенциалов. В системах, в которых природа частиц изменяется (например, в результате ассоциации или химических превращений), *ab initio* расчеты обеспечивают возможность подстраивать изменяющиеся во времени парные потенциалы в ходе компьютерного моделирования (Р. Кар и М. Парринелло, 1985 г.). По-видимому, только компьютерное моделирование позволит в будущем решить проблему описания растворов полиатомных частиц сложного строения.

Отмеченные проблемы компьютерного моделирования не позволяют пока отказаться от более простых подходов к описанию растворов электролитов. Так, широко используется упрощенный вариант HNC — так называемое *среднесферическое приближение* (*mean spherical approximation*, MSA), позволяющее дать аналитическое решение систем интегральных уравнений, построенных в рамках подхода на основе коррелятивных функций Боголюбова. В первоначальном варианте теории MSA ионы и диполи растворителя рассматриваются как твердые сферы определенного размера. Моменты высших порядков (например, квадрупольные) игнорируются, а химический состав системы никак не учитывается. Три типа коррелятивных функций, описывающих ион-ион-

ные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, строятся в предположении о чисто электростатической природе всех взаимодействий.

Поправка к формуле Борна для энергии сольватации ΔG_s [уравнение (2.3.5)] в обсуждаемом приближении теории MSA содержит параметр λ_s , который зависит от поляризуемости и дипольного момента растворителя и может быть рассчитан с использованием диэлектрической проницаемости по формуле

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 = 16\epsilon. \quad (3.8.6)$$

Еще два параметра — радиус иона r_i и радиус частицы растворителя r_s , фигурирующий только в комбинации с λ_s . В качестве примера приведем уравнение MSA для энергии сольватации

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{r_i + r_s/\lambda_s} \right), \quad (3.8.7)$$

которое сводится к уравнению Борна, если r_s/λ_s стремится к нулю, а в остальных случаях дает более низкие значения $|\Delta G_s|$.

Рассчитанные по уравнению (3.8.7) величины ΔG_s для моноатомных катионов значительно лучше согласуются с экспериментальными, чем полученные по уравнению (2.3.5) (см. табл. 2.2). Например, для катиона Na^+ получается значение -441 , а для Cs^+ — -307 кДж/моль [из эксперимента (о процедуре их оценки см. в разделе 2.4) — -424 и -306 кДж/моль соответственно]. Однако для анионов MSA дает заниженные по абсолютной величине энергии сольватации (например, для F^- — -368 вместо -429 кДж/моль). Существенно завышенными для всех ионов оказываются значения энтропии сольватации. Для преодоления упрощенности описания приходится дополнить MSA эмпирическими параметрами, вводимыми, однако, на вполне физической основе. Например, чтобы учесть различное влияние анионов и катионов на структуру растворителя и проявления таких изменений структуры в ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействиях, оказывается необходимым формально ввести вместо рассчитанных по уравнению (3.8.6) величин разные для анионов и катионов параметры λ_s , а также (только для анионов) дополнительный параметр диполь-дипольного взаимодействия.

В результате модель содержит один строго определенный параметр r_i и два эмпирических параметра. Значения последних определяют калибровкой по экспериментальным зависимостям ΔG_s от r_i . В соответствующих уравнениям MSA координатах ΔG_s — r_i

данные для катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также для сульфид- и галогенид-анионов хорошо линеаризуются, что считается признаком справедливости подхода в целом.

При описании свойств протонных растворителей, не содержащих ионов, MSA позволяет ограничиться введением одного эмпирического параметра — так называемого «параметра прилипания», описывающего дополнительное направленное взаимодействие (водородную связь). Это возможно, однако, только при условии слабо выраженной несферичности молекул растворителя. Для воды данное условие неплохо выполняется, параметр r_s для воды принимают обычно равным 0,142 нм.

MSA дает поправку к уравнению Дебая — Хюккеля для среднего коэффициента активности (3.3.9) в виде дополнительного слагаемого в правой части, зависящего только от собственных размеров ионов (контактного расстояния a). Поправка обеспечивает согласие с экспериментальными данными для 1,1-электролитов при концентрациях до 0,3 М и дает завышенные значения для более концентрированных растворов. При учете эффективной зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации уравнение MSA работает вплоть до концентраций 1 М. Существенно, что аналогичное введение $\epsilon(c)$ в уравнение Дебая — Хюккеля практически не влияет на верхний концентрационный предел его применимости.

Метод MSA может быть использован также для уточнения уравнения Фуосса [уравнение (3.6.2)] и нахождения поправки к нему для растворов с высокой ионной силой. Наибольшее развитие в электрохимии он получил применительно к электростатическим задачам в гомогенной и электрохимической кинетике.

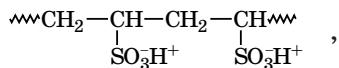
Перспективы развития теории растворов в значительной степени связаны с темпами роста возможностей и быстродействия компьютерной техники. Не менее важны и дополнительные экспериментальные данные о микроскопическом строении растворов, которые позволили бы уточнить параметры теории. Вообще говоря, необходимо руководствоваться как минимум следующими критериями достоверности теории: согласие с опытными зависимостями свойств раствора электролита от концентрации и температуры; возможность описания свойств многокомпонентных растворов; возможность согласованного описания термодинамических и неравновесных свойств растворов.

3.9. Растворы полиэлектролитов

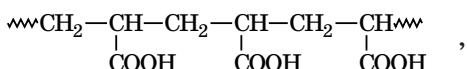
Полиэлектролитами называют полимерные соединения, содержащие ионогенные (т. е. способные образовывать ионы) группы. Такие соединения широко используются как ионообменники и твердые электролиты, а также характеризуются специфическими свойствами в растворах на основе низкомолекулярных жидкостей. Растворенные полиэлектролиты образуют макроионы, заряженные группы которых связаны между собой химическими связями, и эквивалентное количество противоионов. Наиболее распространенными являются органические полиэлектролиты, имеются и примеры неорганических систем (полифосфаты, полисиликаты, полиалюминаты).

При разбавлении растворов низкомолекулярных электролитов расстояние между ионами возрастает, а силы взаимодействия ослабевают. Для полиэлектролитов заряженные группы макроиона всегда расположены на небольших расстояниях друг от друга. Кроме того, размеры макроионов полиэлектролита на несколько порядков превышают размеры противоионов, что также существенно отражается на строении растворов полиэлектролитов.

Полиэлектролиты могут быть линейными и пространственно спиральными. Наряду с этой классификацией используют также классификацию по протонодонорным свойствам, подразделяя макромолекулы 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 полиэтиленсульфокислота



полиперфторпропиленсульфокислота и полистиролсульфокислота. Слабыми поликислотами являются полиакриловая кислота



а также природные кислоты: полигалактуроновая, альгиновая, полидиуроновые и др. Слабые полимерные основания представлены полимерами, содержащими атомы азота, которые способны присоединять протон в водных средах, например поли-4-винилпиридин. При алкилировании атомов азота сила оснований воз-

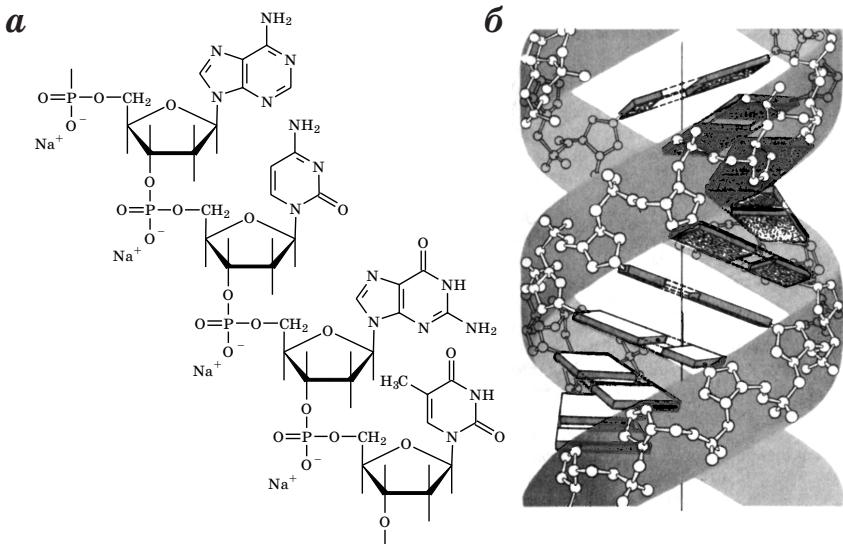


Рис. 3.7. Схематическое изображение фрагмента цепи ДНК (а) и вторичной структуры (б)

растает. 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, и их гидратация является важнейшим фактором, стабилизирующими эти сложные молекулы в биологических системах. В биофизических исследованиях активно развиваются как экспериментальные методы для растворов полиэлектролитов, так и компьютерное моделирование процессов сольватации макромолекул. Для биологических молекул имеются достаточные структурные данные, позволяющие отойти от упрощенных представлений формы частиц (цепной, цилиндрической и т. п.) и моделировать поведение реальных конформаций.

Наиболее известным и детально исследованным полиэлектролитом является ДНК. Цепочки ДНК состоят из фрагментов, изображенных на рис. 3.7, а. В водном растворе, содержащем низкомолекулярный электролит, ДНК находится в виде двойной спирали (рис. 3.7, б), в центре которой расположены гетероциклические основания. Такая вторичная структура стабилизована водородными связями между основаниями, а период цепи ра-

вен расстоянию между фосфатными группами (оно составляет около 2 нм). Дестабилизирует структуру электростатическое отталкивание между заряженными фосфатными группами разных полинуклеотидных цепей. Наличие в растворе низкомолекулярного электролита способствует стабильности двойной спирали, так как экранирует отрицательные заряды фосфатных групп противоионами. Двойная спираль может быть разрушена нагреванием, изменением pH раствора и удалением поддерживающего электролита (эти процессы называют денатурацией ДНК, или переходом «спираль — клубок»).

Существенные особенности растворов полиэлектролитов можно продемонстрировать на примере кривых титрования их растворов (титрование является самым простым, прямым и наиболее разработанным методом исследования таких систем). На рис. 3.8 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: следовательно, растет и работа отрыва протона от ионогенной группы, т. е. по мере ионизации поликислота ведет себя как все более слабый электролит. Если добавить в раствор полиэлектролита некоторое количество обычного электролита, то ионы последнего экранируют заряд макроиона, и кривая титрования полиэлектролита приближается к кривой титрования низкомолекулярной кислоты.

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.

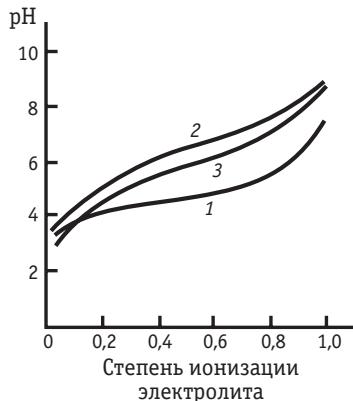


Рис. 3.8. Кривые потенциометрического титрования водных растворов:

1 — пропионовой кислоты; 2 — поликарболовой кислоты; 3 — полиакриловой кислоты в присутствии 0,1 М NaCl

Еще один распространенный метод экспериментального изучения полиэлектролитных систем — измерение диэлектрической проницаемости для растворов разных концентраций в радиочастотной области. Если полученные зависимости позволяют провести линейную аппроксимацию, то из их наклона можно оценить число молекул воды, жестко связанных ионогенными группами.

Большое развитие получили в последние годы исследования макромолекул в растворах, в особенности белковых молекул, методом спектроскопии ЯМР.

Статистические теории полиэлектролитов можно рассматривать как попытки применения подхода Дебая — Хюккеля к описанию поведения многовалентных ионов. Они включают расчет потенциала электростатического поля макроиона, имеющего заранее заданную конформацию. Используют сферические или, чаще, цилиндрические модели макроионов, что означает применимость соответствующих теорий к определенным группам полиэлектролитов.

Основной особенностью полиэлектролитов является связывание некоторого количества противоионов даже при бесконечном разбавлении. Сравнительно простая теория этого явления была предложена Г. Маннингом (теория конденсации). Эта теория использует параметр плотности заряда ξ :

$$\xi = \frac{e_0^2}{\varepsilon kT b} = \frac{e_0 |B|}{\varepsilon kT}, \quad (3.9.1)$$

где b — среднее расстояние между ионогенными группами; B — линейная плотность заряда (заряд реального полииона, нормированный на контурную длину цепи).

Согласно теории конденсации, если $\xi > 1$, то часть линейной плотности заряда, равная $(1 - 1/\xi)$, должна быть нейтрализована противоионами (они как бы «конденсируются» на заряженной нити).

Взаимодействие остальных противоионов с частично нейтрализованным макроионом описывается в рамках теории Дебая — Хюккеля. Теория конденсации игнорирует реальную структуру полииона и, в частности, взаимодействия между сегментами цепи.

В более совершенных подходах полион рассматривают как бесконечный цилиндр с размазанными или локализованными зарядами. Для таких модельных систем решается уравнение Пуассона — Больцмана. Учитывается, что вокруг каждого фиксиро-

ванного 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 — Хюккеля.

Для растворов без добавок низкомолекулярного электролита, когда полион окружен только собственными противоионами, возможно аналитическое решение. Оно показывает, что конденсация действительно имеет место, и доля связанных противоионов с единичным зарядом составляет $(1 - 1/\xi)$, а степень диссоциации

$$\alpha = \frac{1}{2\xi}. \quad (3.9.2)$$

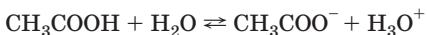
Такие же выражения получаются и в теории Маннинга. Смысл величины α несколько отличен от рассмотренного выше для низкомолекулярных электролитов. Связанными считают ионы, сосредоточенные в некотором цилиндрическом объеме с радиусом R , окружающем противоион, причем с разбавлением R растет как $1/\sqrt{\chi}$, т. е. медленнее, чем радиус ионной атмосферы. Величина R имеет смысл константы интегрирования в уравнении Пуассона — Больцмана. В реальных системах в процессы ассоциации (конденсации) при больших разбавлениях вносят вклад, по-видимому, также некоторые донорно-акцепторные взаимодействия.

Для описания ряда свойств растворов полиэлектролитов, прежде всего осмотических коэффициентов и средних коэффициентов активности, теория конденсации в целом дает удовлетворительные результаты. Например, для двухспиральной ДНК $\xi = 4,2$, а для денатурированной — около 1,8. Степени диссоциации, рассчитанные по уравнению (3.9.2), должны составлять 0,12 и 0,28 соответственно, что неплохо согласуется с экспериментальными данными для катионов, не проявляющих химического сродства к функциональным группам полиона ДНК. Связывание ДНК с катионами в водной среде ослабляется в ряду $\text{Ag}^+ > \text{H}_3\text{O}^+ \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \gg \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ \geq \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ \geq \text{Na}^+$ (И. А. Кузнецов). Аналогичные ряды для одно-зарядных катионов известны для полистирола и родственных синтетических полимеров.

ГЛАВА 4. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1. Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов

Рассмотрение ион-дипольного и ион-ионного взаимодействий, приведенное выше, относилось 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.

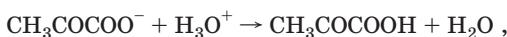
В первом способе количество перескоков данной частицы i в направлении уменьшения ее концентрации оказывается больше, чем количество перескоков этой частицы в обратном направлении. В результате этого возникает *поток диффузии*. Поскольку неравновесный процесс в электрохимической системе (см. Введение, рис. 1), например электролиз в растворе, сопровождается изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхно-

сти 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 в направлении поля и против поля: у катионов количество перескоков в направлении поля превышает количество перескоков против поля, у анионов наблюдается обратная картина. Таким образом, в результате наложения электрического поля возникают *потоки миграции* катионов и анионов. Миграция ионов, составляющая основу электропроводности электролитов, сопровождает работу электрохимических систем и также непосредственно связана с протеканием электродных процессов.

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, характеризуются константами скорости порядка 10^{11} л/(моль·с), практически не зависящими от температуры.

Иногда процесс электролиза сопровождается химическим превращением реагирующих веществ или продуктов реакции в приэлектродном слое раствора электролита. Так, например, при электрохимическом восстановлении пищевиноградной 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 $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$. 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, которые рассмотрены ниже в разделе 4.9.

4.2. Диффузия и миграция ионов

Результатирующие 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 μ_i :

$$j_d = -k_d c_i \operatorname{grad} \mu_i, \quad (4.2.1)$$

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

$$k_d = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (4.2.2)$$

(здесь h — постоянная Планка; N_A — число Авогадро).

Знак «-» в уравнении (4.2.1) указывает на то, что частицы перемещаются в направлении, противоположном увеличению концентрации. Поскольку

$$\begin{aligned} \operatorname{grad} \mu_i &= RT \operatorname{grad} (\ln a_i) = RT \frac{d \ln a_i}{d \ln c_i} \operatorname{grad} (\ln c_i) = \\ &= RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right) \frac{1}{c_i} \operatorname{grad} c_i, \end{aligned}$$

то уравнение (4.2.1) можно преобразовать к виду

$$j_d = -D_i \operatorname{grad} c_i, \quad (4.2.3)$$

где величина

$$D_i = k_d RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right) \quad (4.2.4)$$

представляет собой *коэффициент диффузии*. Уравнение (4.2.3) известно как *первый закон Фика*.

Поток миграции j_m можно представить также как произведение концентрации ионов c_i на их среднюю скорость движения v_i под действием электрического поля. Эта средняя скорость миграции оказывается пропорциональной напряженности поля X . Константой пропорциональности является величина u_i , которая называется *электрической подвижностью иона* (старое название — абсолютная скорость движения иона, т. е. средняя его скo-

рость при единичной напряженности поля $X = 1$ В/м). Направление движения катиона совпадает с направлением поля, а анион движется в обратном направлении, и для учета этого обстоятельства в соотношение, связывающее v_i и X , вводят множитель $z_i/|z_i|$, равный +1 при $z_i > 0$ и -1 при $z_i < 0$. Таким образом, для средней скорости миграции иона i получаем $v_i = \frac{z_i}{|z_i|} u_i X$, а для потока миграции этих ионов

$$j_m = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \operatorname{grad} \varphi, \quad (4.2.5)$$

где $X = -\operatorname{grad} \varphi$; φ — электрический потенциал.

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

$$j = j_d + j_m, \quad (4.2.6)$$

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

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (4.2.7)$$

так что

$$\operatorname{grad} \bar{\mu}_i = \operatorname{grad} \mu_i + z_i F \operatorname{grad} \varphi, \quad (4.2.8)$$

где F — число Фарадея.

Если ионы сорта i в среднем не перемещаются в растворе, т. е. $j_d + j_m = 0$, то $\operatorname{grad} \bar{\mu}_i = 0$. Из уравнения (4.2.8) следует, что при этом

$$\operatorname{grad} \mu_i = -z_i F \operatorname{grad} \varphi. \quad (4.2.9)$$

Иначе говоря, не изменяющееся во времени распределение данного сорта ионов в растворе не обязательно соответствует $\operatorname{grad} \mu_i = 0$ и $\operatorname{grad} \varphi = 0$, 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 (4.2.5) и (4.2.9) при $j_d + j_m = 0$ следует:

$$j_d = -j_m = -\frac{u_i c_i}{|z_i| F} \operatorname{grad} \mu_i. \quad (4.2.10)$$

Из уравнений (4.2.1) и (4.2.10) получаем

$$k_d = \frac{u_i}{|z_i| F}, \quad (4.2.11)$$

что после подстановки в (4.2.4) дает:

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i|F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right). \quad (4.2.12)$$

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

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0} u_i^0. \quad (4.2.13)$$

Формула (4.2.13) называется *уравнением Нернста — Эйнштейна*. Она связывает коэффициент диффузии при бесконечном разведении с электрической подвижностью иона также при $c \rightarrow 0$.

Из сопоставления формул (4.2.2) и (4.2.11) можно получить зависимость электрической подвижности иона u_i от средней длины и энергии активации перескоков иона в растворе электролита:

$$u_i = \frac{l^2 e_0 |z_i|}{2h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (4.2.14)$$

Рассмотрим диффузию электролита $M_{v_+} A_{v_-}$ (рис. 4.1), 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 (см. рис. 4.1) 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

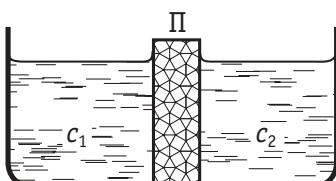


Рис. 4.1. Контакт двух растворов различной концентрации, который приводит к возникновению диффузионного потенциала (Π — пористая перегородка)

выравняются ($v_+ = v_-$), и в этих условиях можно говорить об общем потоке электролита. Однако этот поток не является обычным потоком диффузии, поскольку между двумя областями раствора с концентрациями c_1 и c_2 устанавливается стационарная разность потенциалов — так называемый *диффузионный потенциал* $\Delta\Phi_{\text{диф}}$.

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 (4.2.3), (4.2.5) и (4.2.13), получим:

$$\begin{aligned} j_+ &= -D_+ \operatorname{grad} c_+ - \frac{z_+ F}{RT} D_+ c_+ \operatorname{grad} \phi; \\ j_- &= -D_- \operatorname{grad} c_- + \frac{|z_-| F}{RT} D_- c_- \operatorname{grad} \phi. \end{aligned} \quad (4.2.15)$$

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

$$\frac{D_+}{c_+} \operatorname{grad} c_+ + \frac{z_+ F}{RT} D_+ \operatorname{grad} \phi = \frac{D_-}{c_-} \operatorname{grad} c_- + \frac{|z_-| F}{RT} D_- \operatorname{grad} \phi. \quad (4.2.16)$$

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

$$\frac{\operatorname{grad} c_+}{c_+} = \frac{\operatorname{grad} c_-}{c_-} = \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \quad (4.2.17)$$

Решая уравнение (4.2.16) относительно $\operatorname{grad} \phi$, получаем с учетом соотношений (4.2.17):

$$\operatorname{grad} \phi = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \quad (4.2.18)$$

Если выражение (4.2.18) подставить в левую или правую часть уравнения (4.2.16), то общая скорость перемещения катионов и анионов в стационарных условиях выразится формулой

$$v = - \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{\operatorname{grad} c}{c}. \quad (4.2.19)$$

Таким образом, общий поток электролита можно представить в виде

$$j = vc = -D_{\text{эфф}} \operatorname{grad} c, \quad (4.2.20)$$

где

$$D_{\text{эфф}} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}; \quad (4.2.21)$$

$D_{\text{эфф}}$ 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 (4.2.18) в пределах от c_1 до c_2 , получаем следующее выражение для диффузионного потенциала:

$$\Delta\phi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (4.2.22)$$

Для системы, представленной на рис. 4.1, $\Delta\phi_{\text{дифф}}$ определяет разность потенциалов между правой и левой частями сосуда, разделенного пористой перегородкой. При $D_- > D_+$ и $c_1 > c_2$ величина $\Delta\phi_{\text{дифф}} < 0$; это соответствует тому, что правая сторона пористой перегородки заряжается отрицательно по отношению к левой стороне за счет первоначальной более быстрой диффузии анионов. Из уравнений (4.2.21) и (4.2.22) вытекает, что при равенстве коэффициентов диффузии катионов и анионов $D_{\text{эфф}} = D_+ = D_-$, а диффузионный потенциал $\Delta\phi_{\text{дифф}} = 0$.

4.3. 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. 4.2), 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

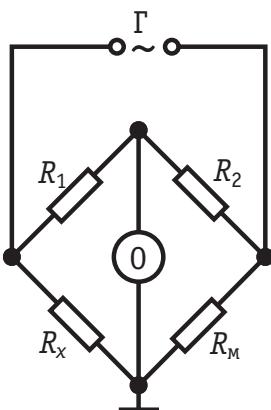


Рис. 4.2. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности:

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

$$\frac{R_x}{R_m} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (4.3.1)$$

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 рассчитывают по формуле

$$R = \frac{\rho l}{s}, \quad (4.3.2)$$

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 формулы (4.3.2) следует, что

$$\kappa = \frac{l}{sR}, \quad (4.3.3)$$

и, таким образом, 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 расположеннымми 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 0,7453 г соли в 1 кг воды, при 18°C $\kappa = 0,122 \text{ См}/\text{м}$.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов некоторых электролитов представлена на рис. 4.3. 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 так-

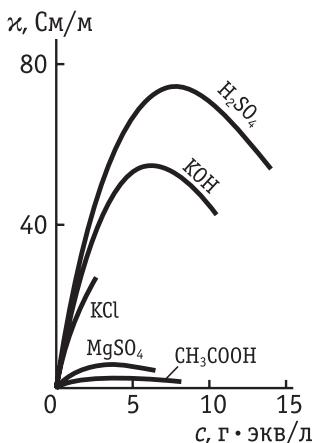


Рис. 4.3. Зависимость удельной электропроводности κ в водных растворах от концентрации

же к их ассоциации. Дополнительно необходимо учитывать возрастание вязкости с ростом концентрации электролита. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (см. рис. 4.3).

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

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+v_+c} = \frac{\kappa}{|z_-|v_-c}. \quad (4.3.4)$$

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 $\text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}) = \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$. Поэтому в формуле (4.3.4) концентрацию c следует выражать в моль/м³ (1 моль/л = = 10³ моль/м³). 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. При $c \rightarrow 0$ величина Λ стремится к своему предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионного взаимодействия (рис. 4.4). 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 i при условиях $\text{grad } \mu_i = 0$ согласно уравнению (4.2.5) можно записать:

$$i = z_+ e_0 N_A j_+ + z_- e_0 N_A j_- = -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad } \varphi. \quad (4.3.5)$$

Из условия электронейтральности в растворе слабого электролита имеем $z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ v_+ c = \alpha |z_-| v_- c$, а потому уравнение (4.3.5) можно переписать в виде

$$i = -\alpha z_+ v_+ c F \text{grad } \varphi (u_+ + u_-). \quad (4.3.6)$$

С другой стороны, плотность тока i можно выразить, исходя из закона Ома. В сочетании с формулой (4.3.4) это дает:

$$i = -\kappa \text{grad } \varphi = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi. \quad (4.3.7)$$

Сравнивая уравнения (4.3.6) и (4.3.7), приходим к выводу о том, что

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (4.3.8)$$

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

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (4.3.9)$$

При бесконечном разведении, когда $\alpha \rightarrow 1$, уравнения (4.3.8) и (4.3.9) переходят в

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (4.3.10)$$

где λ_+^0 и λ_-^0 — *пределевые электропроводности* (или *пределовые подвижности*) ионов.

Уравнения (4.3.8)–(4.3.10) отражают *закон Колльрауша*, 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°C , для которых получены наиболее точные данные:

Соль	NaCl	KCl	NaBr	KBr
$\Lambda^0 \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$	126,45	149,85	128,24	151,64

Легко заметить, что изменение Λ^0 при переходе от NaCl к NaBr такое же, как и при переходе от KCl к KBr ($\Delta\Lambda^0 = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$). С другой стороны, $\Lambda_{\text{KCl}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \Lambda_{\text{KBr}}^0 - \Lambda_{\text{NaBr}}^0 =$

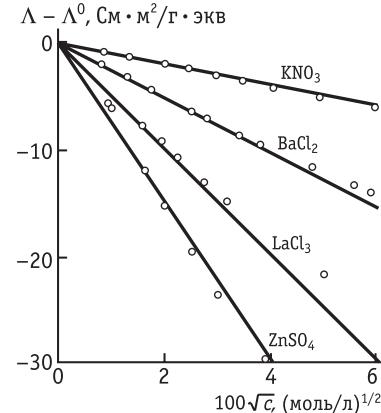


Рис. 4.4. Зависимость изменения эквивалентной электропроводности $\Lambda - \Lambda^0$ водных растворов при 25°C от концентрации для разных валентных типов электролитов

$= 23,4 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м 2 / г \cdot экв. 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

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0. \quad (4.3.11)$$

Уравнение (4.3.11) использовалось для расчета степени диссоциации. Однако для растворов сильных электролитов величины α , рассчитанные по формуле (4.3.11), не совпадают с результатами определения степени диссоциации другими методами. Уравнение (4.3.11) означает, что все виды ион-ионного взаимодействия, приводящего к замедлению движения ионов, сводятся к простому уменьшению концентрации переносчиков заряда. Это справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов, для которых можно в первом приближении пользоваться формулой (4.3.11). В этих условиях экспериментально подтверждается следующая зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации:

$$\lg \Lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (4.3.12)$$

Такая зависимость непосредственно вытекает из уравнений (1.2.4) и (4.3.11). С другой стороны, для разбавленных растворов сильных 1,1-валентных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}, \quad (4.3.13)$$

находящееся в противоречии с теорией Аррениуса, но хорошо выполняющееся на опыте (см. рис. 4.4).

4.4. 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, обусловленную переносом катионов и анионов. Доля тока, создаваемая 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 кад-

мий (II) (*ионный компонент*), может существовать в виде частиц: Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2 и CdCl_3^- . Все эти частицы при электролизе раствора CdCl_2 будут двигаться к катоду и переносить электрический ток. Поэтому экспериментально всегда измеряется *число переноса ионного компонента* t_i (М. Спиро, 1956 г.), т. е. число грамм-эквивалентов этого компонента, перенесенных в направлении катода (или анода) при прохождении через раствор 1 фараадея (~ 96500 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 (4.3.6) можно получить формулы:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (4.4.1)$$

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

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

$$t_i = \frac{|z_i|c_i\lambda_i}{\sum_k (|z_k|c_k\lambda_k)} = \frac{|z_i|c_i\lambda_i}{\chi}. \quad (4.4.2)$$

В растворе бинарного электролита $t_+ + t_- = 1$. Если в уравнении (4.4.1) подставить величины λ_+^0 и λ_-^0 , то получим *пределные 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. 4.5). 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, для раствора CuSO_4 — из меди). Рассмотрим, что произойдет в отсеке I, прилегающем к катоду, после пропускания через систему 1 фарадея электричества. В соответствии с законом Фарадея при этом на катоде разрядится 1 г·экв катионов. Затем через пористую перегородку в отсек I

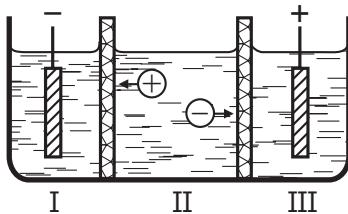


Рис. 4.5. Схема определения чисел переноса по методу Гитторфа

Если же через эту систему пропустить не 1 фарадей, а Q кулонов электричества, то убыль соли в отсеке I составит $\Delta n_1 = t_- Q / F$ ($\text{г} \cdot \text{экв}$). Зная объем V_1 первого отсека, находим изменение концентрации соли в нем после пропускания заряда Q :

$$\Delta c_1 = \frac{t_- Q}{F V_1}. \quad (4.4.3)$$

Уравнение (4.4.3) 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 уравнение (4.4.3) в концентрированных растворах может давать неоднозначные результаты.

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

$$n_1^{(\text{кон})} - n_1^{(\text{нач})} \left[\frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}} \right]_I = \frac{t_- Q}{F}, \quad (4.4.4)$$

где $n_1^{(\text{кон})}$ и $n_1^{(\text{нач})}$ — конечное и начальное содержание соли (в $\text{г} \cdot \text{экв}$) 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 (4.4.4), однозначны и соответствуют выбору в качестве системы отсчета (при измерении скорости движения ионов) растворителя в целом.

войдет из среднего отсека t_+ $\text{г} \cdot \text{экв}$ катионов и выйдет из него в средний отсек t_- $\text{г} \cdot \text{экв}$ анионов. Общий баланс катионов в первом отсеке составит убыль в $1 - t_+ = t_-$ $\text{г} \cdot \text{экв}$, а поскольку убыль анионов в этом отсеке такая же, то в сумме имеем убыль t_- $\text{г} \cdot \text{экв}$ 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 $\Delta n_1 = t_- Q / F$ ($\text{г} \cdot \text{экв}$). Зная объем V_1 первого отсека, находим изменение концентрации соли в нем после пропускания заряда Q :

$$\Delta c_1 = \frac{t_- Q}{F V_1}. \quad (4.4.3)$$

Уравнение (4.4.3) 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 уравнение (4.4.3) в концентрированных растворах может давать неоднозначные результаты.

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

$$n_1^{(\text{кон})} - n_1^{(\text{нач})} \left[\frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}} \right]_I = \frac{t_- Q}{F}, \quad (4.4.4)$$

где $n_1^{(\text{кон})}$ и $n_1^{(\text{нач})}$ — конечное и начальное содержание соли (в $\text{г} \cdot \text{экв}$) 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 (4.4.4), 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 (4.4.4) переходит в (4.4.3).

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, продолжительность пропускания тока не должна быть очень большой, 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 (4.2.13) и (4.4.1), формулу для диффузионного потенциала (4.2.22) для 1,1-валентного электролита можно преобразовать к виду

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (4.4.5)$$

Уравнение (4.4.5) лежит в основе и другого 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 будет изложен в главе 6.

Еще один 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. 4.6). 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

$$\frac{t_{\text{K}^+}}{t_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{c_{\text{K}^+}}{c_{\text{Ba}^{2+}}}, \quad (4.4.6)$$

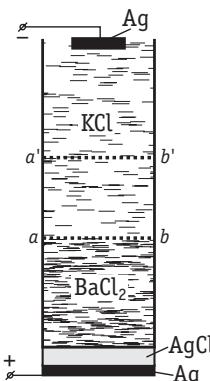


Рис. 4.6. Схема определения чисел переноса методом движущейся границы

причем число переноса t_+ нижнего раствора должно быть меньше верхнего, т. е. $t_{\text{Ba}^{2+}} < t_{\text{K}^+}$ ¹. 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 займет положение $a'b'$. Если за это время через систему прошло Q кулонов, то количество электричества, перенесенное катионами K^+ , равно $t_{\text{K}^+} Q$. Заряд $t_{\text{K}^+} Q$ должен быть равен заряду всех катионов K^+ , которые содержались в объеме V между уровнями ab и $a'b'$. Поэтому $t_+ Q = z_+ F c_+ V$, и для рассматриваемого примера

$$t_{\text{K}^+} = \frac{c_{\text{KCl}} F V}{Q}. \quad (4.4.7)$$

При использовании уравнения (4.4.7) 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: $\text{Ag} + \text{Cl}^- - e^- \rightarrow \text{AgCl}$. В результате возникает дополнительное изменение объема, равное

$$\Delta V = \frac{(\bar{V}_{\text{AgCl}} - \bar{V}_{\text{Ag}} - t_{\text{K}^+} \bar{V}_{\text{KCl}}) \cdot Q}{F}, \quad (4.4.8)$$

где \bar{V}_{AgCl} , \bar{V}_{Ag} и \bar{V}_{KCl} — мольные объемы хлорида серебра, металлического серебра и хлорида калия соответственно.

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 в формулу (4.4.7) нужно ввести поправку:

$$t_{\text{K}^+} = \frac{c_{\text{KCl}} F (V - \Delta V)}{Q} = \frac{c_{\text{KCl}} F V}{Q} - (\bar{V}_{\text{AgCl}} - \bar{V}_{\text{Ag}} - t_{\text{K}^+} \bar{V}_{\text{KCl}}) c_{\text{KCl}}. \quad (4.4.9)$$

¹ Строгий вывод регулирующего соотношения Кольрауша (П. Милиос, Дж. Ньюмен, 1969 г.) 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.

Поскольку $\bar{V}_{\text{AgCl}} = 0,02578$ л/моль, $\bar{V}_{\text{Ag}} = 0,01027$ л/моль, $\bar{V}_{\text{KCl}} = 0,03756$ л/моль, а $t_{\text{K}^+} = 0,5$, то различие в числах переноса K^+ , рассчитанных по формулам (4.4.7) и (4.4.9), составляет $\approx 0,003c_{\text{KCl}}$. Следовательно, для не слишком концентрированных растворов поправка на перемещение растворителя относительно трубы 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 г.). 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. Ушборном. Недостаток метода Ушборна 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. 4.7). 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 °C:

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

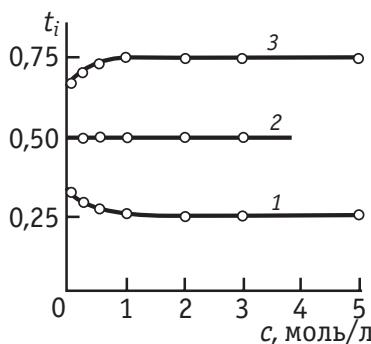


Рис. 4.7. Зависимость чисел переноса t_i от концентрации водных растворов электролитов c при 18 °C:
1 — t_+ в растворе LiCl; 2 — t_+ в растворе KCl; 3 — t_- в растворе LiCl

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 $t_i^0 < 0,5$, то с ростом концентрации соли эффективное число переноса уменьшается, а если $t_i^0 > 0,5$, — увеличивается (см. рис. 4.7). Повышение температуры раствора незначительно влияет на предельные числа переноса (табл. 4.1).

4.5. Предельные электропроводности ионов

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

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0. \quad (4.5.1)$$

Величина λ_i^0 определяется только двумя видами воздействий на ион: стоксовской силой внутреннего трения и электрической силой. Если электропроводность одного и того же иона рассчитывать из данных, относящихся к различным солям (например, $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ определять из данных Λ^0 и t_-^0 в растворах NaCl и KCl), то

Таблица 4.1. Пределевые числа переноса катионов (t_+^0) в водных растворах хлоридов лития, натрия и калия при различных температурах

Соль	t_+^0			
	0 °C	25 °C	45 °C	100 °C
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

получаются результаты, совпадающие в пределах точности эксперимента (~0,04%). Это служит экспериментальным подтверждением закона Кольрауша. Пределевые электропроводности некоторых ионов в воде при различных температурах приведены в табл. 4.2.

В поведении ионов при бесконечном разведении раствора обнаруживаются две характерные закономерности: 1) увеличение подвижности при повышении температуры и 2) наличие макси-

Таблица 4.2. Пределевые электропроводности ионов в воде λ_i^0 при различных температурах

Ион	$\lambda_i^0, \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
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	—	—

мума 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 v под действием силы P выражается формулой

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}, \quad (4.5.2)$$

где η — динамическая вязкость жидкости; r — радиус шарика.

Сила, действующая на заряд $|z_i| e_0$ в поле X , равна $|z_i| e_0 X$. 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 (4.5.2) принимает вид

$$\frac{\lambda_i^0 X}{F} = \frac{|z_i| e_0 X}{6\pi\eta r_i}, \quad (4.5.3)$$

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

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i}. \quad (4.5.4)$$

На первый взгляд кажется, что формула (4.5.4) находится в противоречии с данными табл. 4.2. 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 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$) 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 Γ^- являются как бы критическими: при меньших собственных размерах ионов они образуют прочную гидратную оболочку и их окончательный размер становится больше, а λ_i^0 — меньше; с другой стороны, при больших собственных размерах ионов они не гидратированы, и λ_i^0 падает из-за увеличения собственного радиуса иона. Таким образом, ионы Rb^+ , Cs^+ , Br^- и Γ^- обладают максимальной подвижностью. Для всех ионов, за исключением H_3O^+ и OH^- , величины λ_i при 25°C не превышают $0,008 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$.

Радиус гидратированного иона, рассчитанный по формуле (4.5.4), называют *стоксовским радиусом* r_{st} . Если величину λ_i^0 выражают в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$, а r_{st} — в нм, то для водных растворов при температуре 25°C получается формула

$$r_{st} = \frac{9,17 |z_i|}{\lambda_i^0(25)}. \quad (4.5.5)$$

Использование этой формулы для высокоподвижных ионов приводит к весьма неожиданному и физически бессмысленному результату: стоксовский радиус оказывается меньше кристаллографического. Так, например, для аниона Br^- величина $\lambda_{\text{Br}^-}^0(25) = 78,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{г} \cdot \text{экв}$, и формула (4.5.5) дает $r_{st} = 0,117 \text{ нм}$, тогда как кристаллографические ионные радиусы, определенные различными способами, составляют 0,182 или 0,196 нм.

Этот парадокс обусловлен тем, что миграция ионов под действием электрического поля не может быть строго описана законами поступательного движения макроскопической сферы в вязкой среде. При этом отклонения оказываются тем сильнее, чем меньше движущаяся частица, т. е. чем больше λ_i^0 . В первом приближении близость стоксовского и кристаллографического радиусов свидетельствует о том, что молекулы воды в гидратной оболочке характеризуются по крайней мере не меньшей, чем для свободных молекул воды, скоростью релаксации (см. раздел 2.8, табл. 2.12), т. е. фактически движутся вместе со средой, а не с ионом. Следовательно, в среде эффективно перемещается дегидратированный ион. Наоборот, если релаксация воды в гидратной оболочке замедлена по сравнению с релаксацией свободной воды (как, например, в случае ионов Li^+), перемещение иона и оболочки происходит совместно, и стоксовский радиус заведомо превышает кристаллографический.

Уточнение соотношения (4.5.5) возможно на основе учета зависимости релаксационных свойств жидкости от концентрации раствора электролита.

Электропроводность проводников первого 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. 4.2) 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 (4.5.4) λ_i^0 растет. Если бы радиус находящегося в растворе иона не зависел от температуры, то исходя из формулы (4.5.4) следовало бы ожидать выполнения правила Вальдена — Писаржевского:

$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}. \quad (4.5.7)$$

Это правило действительно соблюдается для больших органических ионов (например, $[(C_3H_7)_4N]^+$), а также для некоторых обычных ионов, но в узких интервалах температур. В записи (4.5.7) это правило отвечает условию $r_i = \text{const}$. Если сформулировать его как

$$\lambda_i^0 \eta r_i = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi}, \quad (4.5.8)$$

то для многих ионов правилу Вальдена — Писаржевского будут соответствовать также экспериментальные зависимости предельной электропроводности (или Λ^0 , если не известны числа переноса) от природы растворителя (радиусы ионов зависят от природы растворителя). Особенности отклонений от правил (4.5.7) и (4.5.8) рассмотрены в разделах 4.7 и 4.8.

При помощи уравнения Нернста — Эйнштейна (4.2.13) можно связать коэффициент диффузии при $c \rightarrow 0$ с предельной электропроводностью иона:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0^2 N_A} \lambda_i^0. \quad (4.5.9)$$

По уравнению (4.5.9) рассчитывают наиболее точные значения коэффициентов диффузии отдельных ионов при бесконечном разведении. Если в уравнение (4.5.9) подставить величину λ_i^0 из уравнения (4.5.4), то получается *уравнение Стокса — Эйнштейна* для зависимости коэффициента диффузии от вязкости и температуры:

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}. \quad (4.5.10)$$

Разумеется, при использовании уравнения (4.5.10) возникают те же ограничения, что и при использовании уравнения (4.5.5) (см. раздел 4.8).

4.6. 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 — Хюккеля. В неравновесных условиях существование ионной атмосферы обуславливает два эффекта, тормозящих движение центрального иона — электрофоретический и релаксационный эффекты.

Электрофоретический эффект связан с тем, что ион под действием внешнего электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Следовательно, из предельной подвижности иона следует вычесть подвижность ионной атмосферы. Последнюю можно расчитать по формуле (4.5.4), если вместо радиуса r_i подставить радиус ионной атмосферы $1/\kappa$ [см. уравнение (3.2.7)]. Таким образом, для электрофоретического эффекта в растворе 1,1-валентного электролита получаем:

$$\Delta\lambda_3 = \frac{|z_i|e_0^2N_A\kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i|e_0^3N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i|b_3\sqrt{c}, \quad (4.6.1)$$

$$\text{где } b_3 = \frac{e_0^3N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2}.$$

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы. В результате этого центр ионной атмосферы в неравновесных условиях оказывается смещенным на некоторое расстояние l от положения движущегося центрального иона (рис. 4.8). 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 скоро-

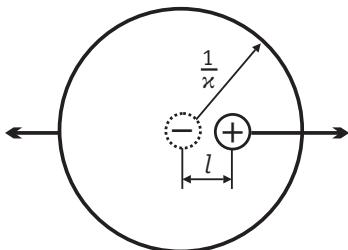


Рис. 4.8. Схема асимметрии ионной атмосферы для оценки релаксационного эффекта

сти движения центрального иона, так и на скорости перемещения ионной атмосферы, поправочный множитель $(1 - \Delta X/X)$ должен уменьшать не только λ_i^0 , но и электрофоретический эффект, а потому

$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_3 \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (4.6.2)$$

Однако в первом приближении пре-небрегают влиянием ослабления поля на скорость движения ионной атмосферы, и тогда

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - |z_i| b_3 \sqrt{c} - \lambda_i^0 \frac{\Delta X}{X}. \quad (4.6.3)$$

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 (4.2.13), получаем:

$$\tau = \frac{1}{2D_i \kappa^2} \approx \frac{e_0}{2kT u_i \kappa^2}. \quad (4.6.4)$$

За время τ центральный ион успевает переместиться на расстояние

$$l \approx v_i \tau = u_i X \tau = \frac{e_0 X}{2kT \kappa^2}, \quad (4.6.5)$$

которое характеризует асимметрию неравновесной ионной атмосферы (см. рис. 4.8). Предположим далее, что возвращающее поле составляет долю l/κ^{-1} от поля ионной атмосферы, которое можно рассчитать по формуле (2.3.2) с заменой r на κ^{-1} и q на e_0 . Таким образом,

$$\Delta X \approx \frac{l}{\kappa^{-1}} \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon (\kappa^{-1})^2} = \frac{le_0 \kappa^3}{4\pi\epsilon_0 \epsilon}. \quad (4.6.6)$$

Исходя из уравнений (4.6.5) и (4.6.6), получаем:

$$\frac{\Delta X}{X} \approx \frac{e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}. \quad (4.6.7)$$

Точное выражение для $\Delta X/X$ в растворе 1,1-валентного электролита, которое было получено Л. Онзагером на основе теории Дебая—Хюккеля, отличается от формулы (4.6.7) множителем $\frac{2-\sqrt{2}}{3}$ и имеет вид

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2-\sqrt{2})e_0^2\kappa}{24\pi\epsilon_0\epsilon kT} = \frac{(2-\sqrt{2})e_0^3}{24\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_p \sqrt{c}. \quad (4.6.8)$$

Объединяя формулы (4.6.3) и (4.6.8), получаем уравнение Дебая—Хюккеля—Онзагера для электропроводности иона в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_s + b_p \lambda_i^0) \sqrt{c}. \quad (4.6.9)$$

Складывая выражения (4.6.9) для λ_+ и λ_- , находим аналогичное соотношение для эквивалентной электропроводности Λ в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}, \quad (4.6.10)$$

где

$$b_s = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{6 \cdot 3,1416} \left(\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}} \cdot \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot \frac{\text{К}^{1/2}}{(\text{г} \cdot \text{экв}/\text{л})^{1/2}} \right]$$

и

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

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

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \Lambda^0) \sqrt{c}. \quad (4.6.11)$$

В водных растворах хлоридов щелочных металлов при 25°C значение 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 (4.6.11) следует, что электрофорети-

ческий эффект дает приблизительно 2/3 общего понижения электропроводности из-за ион-ионного взаимодействия, тогда как на долю релаксационного эффекта приходится ~1/3 от $(\Lambda^0 - \Lambda)$.

В растворе z_+ , z_- -электролита выражение Онзагера для $\Delta X/X$ имеет более сложный вид:

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{12\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \kappa, \quad (4.6.12)$$

где

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{z_+ \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0}. \quad (4.6.13)$$

В случае симметричного электролита $q = 1/2$. Соответственно, для эквивалентной электропроводности будет справедливо уравнение (4.6.10), коэффициенты в котором задаются выражениями

$$b_s = \frac{N_A(z_+ + |z_-|)e_0^3}{12\pi\eta} \left(\frac{2N_A 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}; \quad (4.6.14)$$

$$b_p = \frac{|z_+ z_-| e_0^3}{12\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \left(\frac{2N_A 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \frac{q}{1 + \sqrt{q}}. \quad (4.6.15)$$

Проведем сопоставление теории Дебая — Хюкеля — Онзагера с экспериментальными данными в растворах 1,1-валентных электролитов. Уравнение (4.6.11) дает теоретическое обоснование эмпирической формулы Кольрауша (4.3.13). Расчет показывает, что уравнение (4.6.11) количественно согласуется с опытными данными при концентрациях $c \leq 0,001$ моль/л (рис. 4.9).

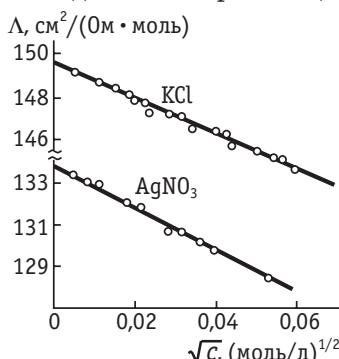


Рис. 4.9. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ от концентрации c для водных растворов

Для выполнения уравнения (4.6.11) требуются еще большие разбавления, чем для предельного закона Дебая — Хюкеля. Это связано с дополнительными допущениями, сделанными при выводе соотношений для электрофоретического и релаксационного эффектов. Однако измерение электропроводности в водных растворах можно выполнить с высокой точностью при столь малых концентрациях, что формулу (4.6.11) удается проверить при изменении концентрации на два-три порядка (см. рис. 4.9).

Теория Дебая — Хюккеля — 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 $X \approx 20 \text{--} 40 \text{ MB/m}$ эквивалентная электропроводность после резкого воз-

растания стремится к некоторому предельному значению Λ^0 (рис. 4.10). Эффект Вина формально находится в противоречии с законом Ома, а потому он получил признание только после тщательной экспериментальной проверки. Согласно теории Дебая — Хюккеля — Онзагера, эффект Вина объясняется просто. При больших напряженностях поля скорость движения иона становится настолько большой, что ионная атмосфера не успевает образовываться, и ее тормозящее действие исчезает. Исходя из соотношения $u_i X \tau > 1/\kappa$ можно рассчитать напряженность поля, при которой следует ожидать рост Λ . Расчет приводит именно к тем значениям X , при которых наблюдается эффект Вина. В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее: увеличение Λ здесь происходит в десятки раз. Это обусловлено диссоциацией слабого электролита под действием очень сильного электрического поля, т. е. явлением, на которое указывал еще Фарадей, не предполагая, однако, что для этого необходимы столь значительные напряженности поля.

Еще один эффект — увеличение эквивалентной электропроводности при очень высоких частотах переменного тока — был предсказан П. Дебаем и Х. Фалькенгагеном на основе теории Дебая — Хюккеля — 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,

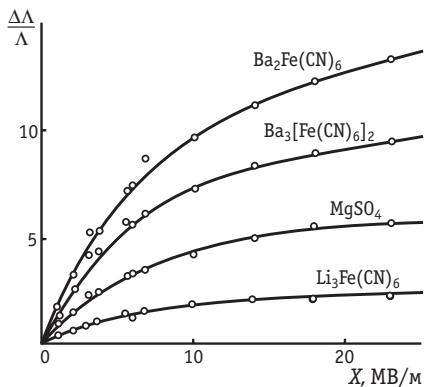


Рис. 4.10. Эффект Вина для некоторых сильных электролитов

увеличение эквивалентной электропроводности вследствие проявления эффекта Дебая—Фалькенгагена составило $\sim 1/3$ увеличения Λ , обусловленного эффектом Вина, что находится в согласии с уравнением (4.6.11).

При помощи теории Дебая—Хюкеля—Онзагера можно также объяснить зависимость чисел переноса от концентрации. Для этого запишем формулу для эквивалентной электропроводности 1,1-валентного электролита по аналогии с уравнением (4.6.2):

$$\Lambda = (\Lambda^0 - 2b_s \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (4.6.16)$$

Далее представим предельную электропроводность однозарядного иона в виде $\lambda_i^0 = \frac{\Lambda^0}{2} + \Delta$, тогда уравнение (4.6.2) примет вид:

$$\lambda_i = \left(\frac{\Lambda^0}{2} + \Delta - b_s \sqrt{c} \right) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right). \quad (4.6.17)$$

Делением уравнения (4.6.17) на (4.6.16) получаем формулу для числа переноса:

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda^0 - 2b_s \sqrt{c}}. \quad (4.6.18)$$

В пределе при $c \rightarrow 0$

$$t_i^0 = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda^0}. \quad (4.6.19)$$

Из уравнения (4.6.19) находим Δ и подставляем в (4.6.18). Это дает

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Lambda^0(t_i^0 - 0,5)}{\Lambda^0 - 2b_s \sqrt{c}}. \quad (4.6.20)$$

Таким образом, если $t_i^0 = 0,5$, то, согласно уравнению (4.6.20), t_i не зависит от концентрации. Если $t_i^0 < 0,5$, то уравнение (4.6.20) 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. 4.7).

При концентрациях выше 0,001 моль/л наблюдаются отклонения от уравнения Дебая—Хюкеля—Онзагера (4.6.10). В некотором интервале концентраций такие отклонения могут быть сняты путем рассмотрения электрофоретической компоненты в рамках второго приближения теории Дебая—Хюкке-

ля. Соответствующее уравнение (его часто называют уравнением Онзагера — Фуосса) имеет вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - b_p \Lambda^0 \sqrt{c} - 2b_3 \frac{\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}. \quad (4.6.21)$$

Следующим необходимым шагом является учет собственного размера ионов в релаксационной компоненте, что приводит к чрезвычайно громоздким выражениям и, в частности, к появлению в релаксационной компоненте сомножителя вида $\frac{\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}$.

Поэтому для описания эквивалентной электропроводности в области концентраций $c \leq 0,1$ моль/л широкое распространение получили полуэмпирические уравнения, например формула Шедловского

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda + 2b_3 \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}} + b_m c, \quad (4.6.22)$$

которая в более стандартной записи имеет вид:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (b_p \Lambda^0 + 2b_3) \sqrt{c} - b_m c (1 - b_p \sqrt{c}).$$

Коэффициент b_m подбирается на основе сопоставления с экспериментом и не имеет определенного физического смысла. Согласно Фуоссу и Онзагеру, приближенное постоянство эмпирического коэффициента b_m обусловлено случайной компенсацией численных значений некоторых членов в теоретически обоснованных выражениях для эквивалентной электропроводности в случае водных растворов. Вместо формулы Шедловского можно использовать уравнение Робинсона — Стокса (1954 г.):

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}}{1 + \alpha x} = \Lambda^0 - \frac{(2b_3 + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}. \quad (4.6.23)$$

Параметр a в этом уравнении также подбирается эмпирически, но имеет определенный физический смысл: это минимальное расстояние, на которое могут сближаться электрические центры катионов и анионов в растворе электролита. Уравнение (4.6.23) получается, если использовать вывод Онзагера, но величину x заменить на $\frac{x}{1 + \alpha x}$, т. е. оно соответствует второму приближению теории Дебая — Хюккеля.

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.

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.

В качестве примера приведем формулу Фалькенгагена и сотр. (1952 г.):

$$\Lambda = \left(\Lambda^0 - \frac{2b_s \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}} \right) \left[1 - \frac{b_p \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}} \mathcal{F}(c) \right], \quad (4.6.24)$$

в которой функция $\mathcal{F}(c)$ имеет вид

$$\mathcal{F}(c) = \frac{\exp\left[\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)aB\sqrt{c}\right] - 1}{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)aB\sqrt{c}} \approx \frac{\exp(0,2929aB\sqrt{c}) - 1}{0,2929aB\sqrt{c}} \quad (4.6.25)$$

и стремится к единице при уменьшении концентрации.

Для расширения границ применимости формулы (4.6.24) до концентраций в несколько моль/л различными авторами при расчете величин b_s и b_p вводились опытные зависимости от концентрации для диэлектрической постоянной раствора и(или) его вязкости. Аналогичного расширения границ применимости можно добиться, если подставлять при расчете величин b_s и b_p значения ϵ и η для чистого растворителя, но в формулах (4.6.24) и (4.6.25) заменить концентрацию на активность электролита (рис. 4.11).

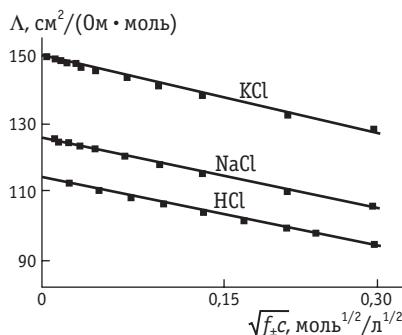


Рис. 4.11. Зависимость молярной электропроводности водных растворов хлоридов от корня квадратного из средней активности

При описании электропроводности слабых электролитов необходимо учитывать лишь ту часть электролита, которая диссоциирована на ионы. Поэтому

уравнение для эквивалентной

электропроводности разбавленных растворов слабых 1,1-валентных электролитов можно записать в виде

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{\alpha c}. \quad (4.6.26)$$

Как следует из уравнения (4.6.26), лишь в области настолько низких концентраций, что при них можно пренебречь величиной $(2b_e + b_p \Lambda^0) \sqrt{ac}$ по сравнению с Λ^0 , оказывается справедливой формула теории Аррениуса (4.3.11).

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 $\left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln c}\right)$ [см. уравнение (4.2.12)]. В разбавленных растворах 1,1-валентных электролитов, где выполняется предельный закон Дебая — Хюккеля (3.3.6), это приводит к уравнению

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{эфф}}^0 - \frac{2.3hD_{\text{эфф}}^0}{2} \sqrt{c}, \quad (4.6.27)$$

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

4.7. Особые случаи электропроводности растворов электролитов

A. Подвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах

Ионы водорода и гидроксила (иногда их называют неортодоксальными ионами) обладают значительно более высокой подвижностью в водных растворах, чем другие ионы (ср. табл. 4.2 и 4.3). Это явление объясняется эстафетным, или гrottгусовским, механизмом перемещения ионов водорода и гидроксила. Прежде чем рассмотреть этот механизм, необходимо остановиться на вопросе о состоянии ионов водорода в водном растворе.

Таблица 4.3. Пределевые электропроводности ионов водорода и гидроксила в воде при различных температурах

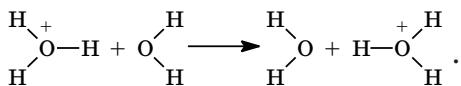
Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

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

Прямые доказательства существования иона H₃O⁺ получены при исследовании моногидратов серной, азотной, 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 H₃O⁺ представляет собой сильно сплюснутую пирамиду, в вершине которой расположен атом O; углы при вершине равны ~115°, длина связи O–H составляет ~0,102 нм, а расстояние H–H — ~0,172 нм. Он изоструктурен иону аммония (в частности, поэтому моногидрат хлорной кислоты изоморфен перхлорату аммония). Следует, однако, иметь в виду, что характерные частоты колебаний H₃O⁺ и H₅O₂⁺ очень близки, поляризуемость связи O–H чрезвычайно мала (это исключает привлечение спектроскопии комбинационного рассеяния), поэтому во многих системах, и прежде всего в разбавленных растворах, не удается различить моно- и дигидрат. Вполне вероятно, что эти формы существуют и между ними имеется равновесие.

Гидратация иона H₃O⁺ сопровождается связыванием 3–4 молекул воды. Чаще всего образующемуся при этом комплексу из H₃O⁺ и молекул воды приписывают формулу H₉O₄⁺. Подвижность такого комплекса, структурно близкого к тетраэдру, вряд ли может превысить подвижности гидратированных ионов K⁺ и Cl⁻. Поэтому для объяснения высокой подвижности ионов водорода

предполагают непосредственный перескок протона от комплекса к ориентированной соответствующим образом соседней молекуле воды, например:



Обнаружить активированный комплекс эстафетного процесса (аналог ассоциата H_5O_2^+) сложно, так как характерные времена перескока протона очень малы (около 10^{-13} с).

Эстафетный перенос протона протекает в две стадии: реориентация молекулы воды вблизи иона гидроксония (медленная стадия) и последующее протонное туннелирование (т. е. квантово-механический перескок протона по туннельному механизму). Реориентация воды может быть представлена зигзагообразным движением протона вдоль направлений ребер тетраэдров — поэтому иногда этот процесс называют туннелированием через качающийся мост. Следует отметить, что скорость классического переноса протона вряд ли намного меньше, чем скорость туннелирования, поэтому в принципе возможно параллельное протекание этих стадий, следующих за реориентацией. К такому заключению приводят, в частности, сопоставления подвижностей протона и дейтерона, а также анализ температурных зависимостей их подвижностей (нелинейные зависимости от $1/T$).

В спиртах вклад эстафетного механизма, по-видимому, ниже, чем в воде, причем в высших спиртах фактически преобладает процесс классического переноса, и опытные подвижности H^+ не намного превышают подвижности других ионов.

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 болееочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона гидроксила оказывается ниже, чем подвижность иона водорода.

Аномальный механизм перемещения ионов гидроксония и гидроксила подтверждают их кинетические числа гидратации (Б. П. Константинов, В. П. Трошин). Эти числа в разбавленных растворах кислот и щелочей ($c < 1$ 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 вклад переноса тока непосредственно ионами H_3O^+ .

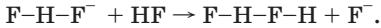
Данные по зависимости электропроводности растворов HCl от концентрации (до 9 М в интервале температур 5–65 °С) только до 0,1 М удовлетворяют уравнению Робинсона — Стокса [уравнение (4.6.23)]. При этом параметр a составляет 0,43 нм, т. е. формально превышает сумму радиусов ионов хлорида и гидроксония. При концентрациях выше 0,1 М дальнейшее снижение электропроводности происходит очень резко — настолько, что его нельзя объяснить неполной диссоциацией кислоты. Предполагают, что из-за жесткой ориентации значительной части молекул воды вокруг ионов нормальная структура воды, необходимая для эстафетного механизма, нарушается. Обсуждалось также предположение об «инерционности» тетраэдров как передатчиков протона: если через какой-либо фиксированный тетраэдр только что прошел один протон, то следующий сразу не может пройти этим же путем. При уменьшении расстояния между соседними протонами такие ситуации должны становиться все более частыми.

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 фтороводороде 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. Для характеристики кислотности безводных кислот используют функцию Гамметта, определяемую константой равновесия сольватации протона и как бы продолжающую шкалу pH в область высоких отрицательных значений. Для безводной серной кислоты этот показатель равен **-11,93**.

Высокоподвижные сольватированные протоны образуются и в других жидкостях — так называемых *сверхкислотах*, которые представляют собой смеси сильных льюисовских кислот (например, AsF_5 , SbF_5 , SO_3) с минеральными кислотами. Типичной сверхкислотой является олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$, а самой слабой, ограничивающей шкалу кислотности для этих жидкостей, — безводная серная кислота. Функция Гамметта для некоторых сверхкислот достигает значений **-20** (фторсульфоновая кислота с добавкой SbF_5).

Б. Особенности транспортных явлений в условиях ионной ассоциации

Установление основных закономерностей ионной ассоциации стало возможным в основном благодаря детальным исследованиям транспортных явлений в различных, в первую очередь неводных, растворах. Впервые, по-видимому, это явление обнаружил И. А. Каблуков (1890 г.), наблюдавший аномальный рост эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации растворов хлороводорода в амиловом спирте, а затем А. В. Пашков, исследовавший электропроводность растворов иодида кадмия в этаноле.

Рассмотрим эффекты, связанные с влиянием природы растворителя на сольватацию отдельных ионов.

В водных растворах, а также в неводных растворителях с высокой диэлектрической постоянной эквивалентная электропроводность обычно возрастает с ростом разведения (см. рис. 4.4) в

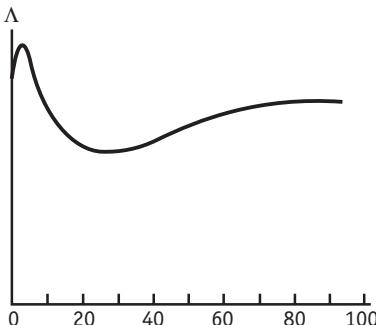


Рис. 4.12. Схематический вид зависимости эквивалентной электропроводности Λ от разведения τ в неводных растворителях

результате увеличения подвижности ионов, а для слабых электролитов — также и степени диссоциации. Эта закономерность нарушается в неводных растворителях с низкой диэлектрической постоянной, в которых электропроводность растворов возрастает с ростом концентрации (т. е. с уменьшением разведения) в определенном интервале. Такое яв-

ление называется аномальной электропроводностью. В растворителях с диэлектрической постоянной $\epsilon < 35^1$ на кривых зависимости

эквивалентной электропроводности от разведения можно наблюдать не только максимум, но и минимум (рис. 4.12). П. Вальден установил, что разведение $\tau = 1/c$, отвечающее минимуму электропроводности, и диэлектрическая постоянная растворителя ϵ связаны соотношением $\sqrt[3]{\tau} \approx 30$.

Аномальная электропроводность может быть объяснена, если учитывать ассоциацию ионов с образованием ионных пар и более сложных частиц (комплексных ионов, ионных тройников, квадрупольей 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.

Это явление систематически исследовалось А. Сахановым (1912–1916 гг.), который использовал ряд специально подобранных растворителей и смесей растворителей с $\epsilon \geq 6,85$ (анилин). Им были получены зависимости с максимумами и минимумами (см. рис. 4.12) и показано также, что большое значение для выявления этих экстремумов имеет учет изменений вязкости с кон-

¹ В принципе эта граница условна, но в растворителях с более высокой диэлектрической постоянной аномалий можно ожидать при более высоких концентрациях, хотя наблюдать их фактически не удается из-за ограничений растворимости. Однако имеются и исключения, например растворы нитрата серебра в воде (растворимость 900 г в 100 мл).

центрацией (см. раздел 4.8). При использовании так называемой «исправленной электропроводности» $\chi = \lambda \frac{\eta(c)}{\eta_0}$

[здесь $\eta_0 = \eta(c=0)$] удавалось выявить максимум и минимум для систем, для которых в обычных координатах наблюдался только один максимум. А. Саханов дал общее феноменологическое описание явления аномальной электропроводности.

Аналогичные исследования проводили позднее (1934–1935 гг.) Р. Фуосс и Ч. Краус, которые для варьирования величины ϵ использовали водно-диоксановые смеси разного состава. Учитывая образование ионных тройников, эти авторы получили следующее выражение для аномальной эквивалентной электропроводности:

$$\Lambda = \text{const}_1 c^{-1/2} + \text{const}_2 c^{1/2}. \quad (4.7.1)$$

Соответствующая этому уравнению Λ, c -кривая имеет минимум при $c_{\min} = \text{const}_1 / \text{const}_2$ (рис. 4.13). Согласно (4.7.1), результаты измерения электропроводности должны укладываться на прямую в координатах $\Lambda\sqrt{c} - c$, что было подтверждено для растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксан — вода.

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

B. Поведение растворов, содержащих сольватированные электроны

При контакте щелочных и щелочноземельных металлов с жидким аммиаком и некоторыми органическими растворителями образуются необычные растворы, которые наряду с сольватированными ионами металлов содержат также и сольватированные электроны, например $e^- (\text{NH}_3)_x$:

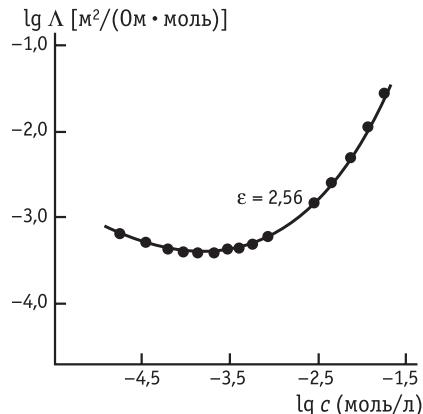


Рис. 4.13. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ раствора нитрата тетраизоамиламмония в водно-диоксановой смеси от концентрации c



Впервые это явление наблюдал при контакте калия с аммиаком Г. Дэви в 1808 г., систематически металлоаммиачные растворы исследовал А. Вейль (1864 г.), а затем в начале XX в. Ч. Краус.

Сольватированный электрон — частица, энергия которой в полярной среде понижена в результате взаимодействия с дипольными моментами (в том числе индуцированными) как молекул растворителя, так и растворенных веществ. Электроны располагаются в создаваемых ими полостях с характерными размерами 0,30–0,35 нм, как бы «раздвигая» молекулы растворителя, поэтому растворы сольватированных электронов имеют низкую плотность.

Присутствие сольватированных электронов обусловливает интенсивно синий цвет растворов, их металлический блеск при больших концентрациях растворенного металла и высокую электропроводность. Растворимости металлов могут быть очень велики [например, растворимость лития в метиламине составляет при температуре, близкой к температуре кипения (-7°C), 7,4 моль/л] и зависят как от природы металла, так и от природы растворителя. Как правило, растворимость лития и цезия выше, чем калия и натрия. В наибольшей степени исследованы системы на основе гексаметилфосфортиамида (ГМФТА), тиогексаметилфосфортиамида, метиламина, этилендиамина и 1,2-диметоксиэтана (глима). Определяющее влияние на растворимость оказывают три фактора: высокая донорная способность растворителя, сольватируемость катиона и не слишком высокая диэлектрическая постоянная. Для жидкого аммиака донорное число Гутманна составляет, например, 59, а диэлектрическая постоянная — 20. Для ГМФТА соответствующие характеристики равны 39 и 28,7.

Большой класс концентрированных растворов сольватированных электронов образуют системы с добавками комплексообразователей — краун-эфиров и криптандов.

Зависимость эквивалентной электропроводности растворов натрия в жидком аммиаке от разведения приведена на рис. 4.14. При больших разведениях электропроводность обусловлена ионами Na^+ , сольватированными электронами и тройными ассоциатами Na^- , которые образуются при взаимодействии двух сольватированных электронов с катионом. 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 щелоч-

ногого 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 соседних атомов металла перекрываются, и раствор приобретает металлическую проводимость, превышающую проводимость водных растворов сильных электролитов на четыре порядка.

Многие свойства растворов сольватированных электронов аналогичны свойствам обычных растворов. Так, вокруг каждого сольватированного электрона формируется катионная атмосфера, ионные пары и тройники являются сольватно-разделенными. Сведения о микроскопических свойствах этого класса растворов получают спектрофотометрически (в общем случае можно наблюдать до трех полос поглощения, относящихся к разным состояниям электронов), а также (косвенно) ИК- и КР-спектроскопическими методами, исследуя состояние молекул растворителя. Например, установлено, что метильные группы молекулы ГМФТА $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ обращены внутрь полости, содержащей электрон. Положительный сдвиг частоты C-H для ГМФТА свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах углерода при вхождении молекулы растворителя в сольватную оболочку электрона. Получены свидетельства в пользу существования в некоторых системах биэлектронов с единой сольватной оболочкой и спаренными спинами, стабилизированных взаимодействием с катионами раствора $e_2^{2-} \cdots \text{Na}^+$.

Если на основе какого-либо из упомянутых выше растворителей 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, его основное ограничение определяется необходимостью достижения высоких

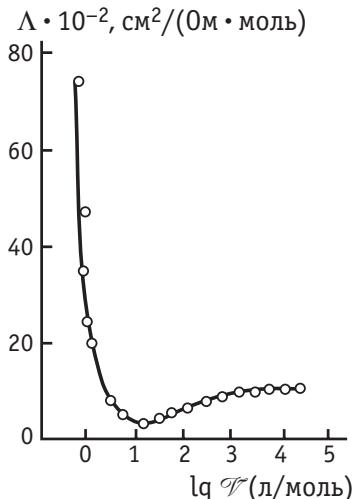


Рис. 4.14. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ от разведения V для раствора металлического натрия в жидком аммиаке при $-33,5^\circ\text{C}$

катодных потенциалов, при которых термодинамически неустойчивы все растворители.

Растворение щелочных металлов и электрохимическое генерирование позволяют получить сольватированные электроны в равновесии с окружающей средой. Сольватированные электроны в неравновесном состоянии образуются при отрыве электронов от молекул, ионов или атомов под действием высокозергетического рентгеновского или γ -излучения или потока быстрых электронов (радиационно-химический метод) либо 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, они 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.

4.8. Влияние вязкости среды на транспортные явления в растворах

Наряду с ион-ионной ассоциацией важными факторами, определяющими изменения электропроводности в зависимости от концентрации соли и температуры, являются зависимости вязкости и диэлектрической постоянной от этих параметров. Они могут быть в некотором приближении учтены при расчете транспортных свойств путем подстановки соответствующих соотношений в уравнения Онзагера — Дебая — Хюкеля, Онзагера — Фуосса и т. п. Для ϵ такие соотношения рассматривались выше [уравнение (2.7.1)]. Аналогичные зависимости вязкости часто оказываются более резкими, и тогда вклад вязкости может стать преобладающим (П. Вальден, 1924 г.; М. И. Усанович, 1940 г.). Как правило, в системах с более высокой молекулярной массой более высокие значения имеют как сама вязкость, так и ее производные по температуре. Качественно эту закономерность можно объяснить тем, что дополнительные препятствия движению частиц в растворе конечной концентрации создают соседние частицы. Иногда для наглядности прибегают также к представлениям

об искажении линий потока жидкости частицами, размер которых превышает размер молекул растворителя.

Для описания зависимостей вязкости от температуры и концентрации обычно пользуются эмпирическими соотношениями, поскольку строгой физической теории вязкости жидкостей не существует. Построение такой теории предполагает рассмотрение межмолекулярных взаимодействий и на этой основе — работы образования полостей (так называемой энергии активации вязкого течения). Именно благодаря перемещениям через такие полости движутся молекулы растворителя.

Энергия активации вязкого течения в широком температурном интервале может быть непостоянной (например, при изменении структуры жидкости с температурой изменяется и энергия образования полостей для перескоков молекул). Температурные коэффициенты вязкости обычно определяют из эксперимента. Для чистых растворителей энергии активации составляют 2–20 кДж/моль (например, для воды — 15,4; метанола — 9,3; этанола — 12,5; ацетонитрила — 5,0; формамида — 18,6 кДж/моль). Для вязких растворов заданной концентрации изменение эквивалентной электропроводности при переходе от фиксированной температуры T^* к произвольной температуре T часто описывают эмпирическим уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри (1955 г.):

$$\lg\left(\frac{\Lambda(T)}{\Lambda(T^*)}\right) = \lg\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T^*)}\right) = \frac{C_1(T - T^*)}{C_2 + T - T^*}, \quad (4.8.1)$$

где C_1 и C_2 — эмпирические коэффициенты.

Это соотношение соблюдается в окрестности температуры стеклования в интервале шириной в несколько десятков градусов и справедливо также для твердых аморфных систем. Иногда экспериментальные данные по температурной зависимости электропроводности описывают кубическими полиномами (эмпирическое уравнение Оуэна), коэффициенты которых табулированы для ряда систем.

Для концентрационных зависимостей относительной вязкости $\eta(c)/\eta_0$ в области разбавленных растворов работает простое соотношение

$$\frac{\eta(c)}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c}, \quad (4.8.2)$$

а при более высоких концентрациях — более сложная зависимость

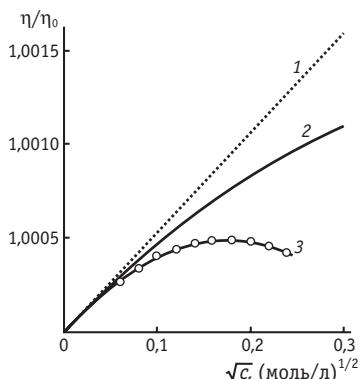


Рис. 4.15. Зависимость относительной вязкости 1,1-электролита от концентрации при температуре 25 °С:

1 — расчет по уравнению (4.8.2); 2 — расчет по усовершенствованной теории Фалькенгагена и Кельбга; 3 — опытные данные, удовлетворяющие эмпирическому соотношению (4.8.3)

Рассматривая обсуждаемую проблему в рамках модели кооперативного движения твердых шаров в вязкой среде, Эйнштейн получил уравнение для относительной вязкости:

$$\frac{\eta(c)}{\eta_0} = 1 + 2,5 \bar{V}_\vartheta c. \quad (4.8.4)$$

Величина \bar{V}_ϑ в уравнении (4.8.4) имеет смысл доли несжимаемого объема, т. е. относится к частицам растворенного вещества вместе с их сольватными оболочками. Очевидно, что в принципе можно реализовать вискозиметрический метод определения чисел сольвации.

Строгий расчет Λ, c -зависимостей с учетом концентрационно-зависимой вязкости довольно сложен, а реализуемые на опыте интервалы вязкости для растворов низкомолекулярных электролитов довольно узки. Поэтому для независимого исследования влияния вязкости на транспортные свойства часто проводят измерения в растворах с добавками неэлектролитов при постоянной концентрации электролита. Например, при содержании в воде 10 % (мас.) сахара вязкость увеличивается примерно на 30%, а при содержании 20 % (мас.) — вдвое, тогда как увеличение вязкости концентрированных растворов многих сильных электролитов с ростом концентрации достигает не более чем 10%.

$$\frac{\eta(c)}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc. \quad (4.8.3)$$

Уравнение (4.8.2) было получено теоретически Г. Фалькенгагеном и сотр. при рассмотрении напряжения сдвига, которое передается через плоскости, перпендикулярные градиенту скорости иона. Напряжения возникают из-за асимметрии ионных атмосфер движущихся ионов. Развитие этой модели с учетом собственных размеров ионов не позволило, однако, обосновать теоретически соотношение (4.8.3), установленное ранее на основе опытных данных (рис. 4.15).

Характерный класс вязких растворов представляют собой растворы полиэлектролитов. Для них наряду с изменениями вязкости необходимо учитывать также влияние концентрации на степень диссоциации. В то же время, поскольку основной особенностью полиэлектролитов является неполная диссоциация даже при бесконечном разбавлении (см. раздел 3.9), перенос электрического тока в них лишь в первом приближении можно рассматривать по аналогии с приведенным выше подходом для слабых электролитов. Переносчиками тока в растворах полиэлектролитов являются как противоионы, так и полимерные многозарядные ионы (полигоны), причем закономерности их движения также определяются электрофоретической и релаксационной составляющими. Это доказывает, например, существование эффекта Вина для полиэлектролитных систем. Электрофоретический эффект в случае полигонов рассматривают как результат экранирования гидродинамического взаимодействия между сегментами цепи.

Важным свойством макроионов является слабая зависимость их подвижности от размера. Более того, начиная с некоторой степени полимеризации подвижность вообще не зависит от молекулярной массы (длины цепи) полимера. Этот тип транспортного поведения (его называют «свободно обтекаемый клубок») определяется преимущественным движением несферических макроионов вдоль оси эффективного цилиндра, описывающего форму ионов. Например, подвижность нативной ДНК, определенная методом движущейся границы, почти вдвое выше подвижности мономеров (нуклеотидов) и в широком интервале не зависит от молекулярной массы ДНК. Считается, что при электрофоретическом переносе силы, действующие на полион и противоионы, имеют противоположные направления, и гидродинамические возмущения, возникающие при их действии на сегменты цепи и противоионы, компенсируют друг друга. В то же время вязкость существенно зависит от степени полимеризации.

Зависимости эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов от концентрации, наблюдаемые экспериментально, чрезвычайно разнообразны. В тех случаях, когда они линеаризуются в координатах закона Кольрауша, наклон прямых оказывается значительно меньше, чем в случае низкомолекулярных электролитов. Имеется, однако, много примеров сложных Л,с-зависимостей с максимумами и минимумами. Теория таких зависимостей, а также зависимости вязкости растворов полиэлектролитов от концентрации разработана слабо.

Введение солевых добавок в растворы полиэлектролитов резко снижает подвижность полионов и существенно изменяет зависимости вязкости и электропроводности от концентрации. Смешанные системы полиэлектролит — низкомолекулярный электролит представляют огромный интерес прежде всего в связи с биологическими проблемами: в живых организмах белковые молекулы всегда присутствуют именно в растворах, содержащих смесь нескольких низкомолекулярных солей.

4.9. Некоторые закономерности гомогенных реакций в полярных средах и растворах электролитов

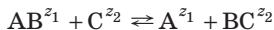
Различные виды взаимодействий частиц в полярных жидкостях и растворах электролитов на их основе сильно влияют на закономерности гомогенных реакций, особенно реакций с участием заряженных частиц. В целом такие реакции можно называть реакциями переноса заряда (хотя в принципе возможен также и перенос незаряженных атомов и атомных групп). В зависимости от масс переносимых частиц¹ гомогенные реакции классифицируют следующим образом:

- реакции переноса тяжелых частиц;
- реакции переноса протона;
- реакции переноса электрона.

В большинстве случаев реакции являются многостадийными, и необходимо какими-либо методами устанавливать природу медленной стадии.

Процессы, в которых изменяются степени окисления каких-либо атомов в составе частиц реагента и продукта, называют *окислительно-восстановительными*, или *редокс-процессами*. Имеется, однако, много примеров комплексных соединений, в которых электроны лигандов (чаще — органических) и центрального иона образуют общие (металл-лигандные) орбитали, и реальное электронное состояние иона не соответствует формальной степени окисления. Поэтому с точки зрения молекулярных механизмов более корректно, по-видимому, рассматривать изменения состояния электронов (их переходы из несвязанного в связанное состояние или наоборот), а не формальные степени окисления.

Типичными реакциями переноса тяжелых частиц являются реакции замещения

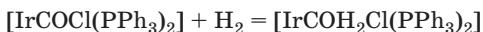


¹ Масса частицы определяет вероятность ее туннельного переноса.

(например, лигандного замещения в комплексных соединениях), а также реакции диссоциации или образования молекул:

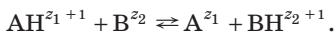


Формальные степени окисления в них не изменяются. Однако если в результате замещения одного лиганда другим в лабильном комплексе существенно изменяется структура металл-лигандной орбитали, может возникнуть электронная конфигурация, отвечающая другой степени окисления. Например, в неводных средах при протекании реакции



Ir(I) исходного комплекса в составе продукта приобретает электронную конфигурацию, типичную для Ir(III) . С этой точки зрения рассматриваемый процесс является окислительно-восстановительным. Подобные ситуации часто возникают в реакциях нуклеофильного замещения с участием органических веществ и комплексов металлов.

Реакции переноса протона в общем случае протекают по уравнению



Наиболее распространенные и изученные примеры подобных процессов — диссоциация кислот (например, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$); протонирование аминов ($AH + \text{RNH}_2 \rightleftharpoons A^- + \text{RNH}_3^+$); ионизация нитросоединений ($\text{CH}_3\text{NO}_2 + A^- \rightleftharpoons AH + \text{CH}_2\text{NO}_2^-$).

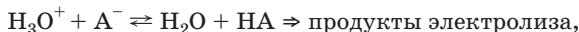
Протонирование обычно не приводит к существенному перераспределению электронной плотности. Реакции этой группы имеют чрезвычайно высокие константы скорости — наиболее высокие из всех известных для процессов в жидкой фазе. Поэтому протонирование или депротонирование в подавляющем большинстве случаев не является скоростью определяющей стадией. Константы скорости для некоторых процессов такого рода приведены в табл. 4.4.

Отметим, что для многих электродных процессов характерно наличие стадий гомогенного переноса протона в объеме раствора, предшествующих переносу электрона или следующих за ним, и нередки случаи, когда протонирование становится медленной стадией. Поэтому с одной стороны, закономерности этой группы реакций входят в круг фундаментальных проблем электрохимической кинетики, а с другой стороны, электрохимические методы активно используются для исследования процессов протонирования.

Таблица 4.4. Константы скорости некоторых ионных реакций в водной среде

Реагенты	$t, ^\circ\text{C}$	Константа скорости, л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$
<i>Реакции переноса протона</i>		
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	25	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	25	$1 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SH}^-$	25	$(7,5 \pm 1) \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	20	$3,8 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{C(O)COO}^-$	—	$1,3 \cdot 10^{10}$
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+$	20	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	—	$3,7 \cdot 10^{10}$
<i>Реакции электронного обмена</i>		
$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$	—	10^4
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	25	$7,4 \cdot 10^2$
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	0	0,87
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	25	8,1
<i>Внешнесферные реакции инертных комплексов</i>		
$\text{Ru(phen)}_3^{2+} + \text{RuCl}_3^{2-}$	25	$2,5 \cdot 10^9$
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Fe(phen)}_3^{3+}$	25	10^8
$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	25	$3,8 \cdot 10^5$
<i>Внутрисферные реакции лабильных комплексов</i>		
$\text{V(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}^{2+}$	25	$4,6 \cdot 10^5$
$\text{V(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	25	26,6
$\text{V(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	25	$1,8 \cdot 10^4$
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Co(NH}_3)_5\text{PO}_4$	25	$4,8 \cdot 10^9$
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Co(NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	25	$2,5 \cdot 10^5$
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Co(NH}_3)_5\text{CN}^{2+}$	25	3,6
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Cr(NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$	25	$3,2 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{2+} + \text{Cr(NH}_3)_5\text{F}^{2+}$	25	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Например, 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, электрохимическому восстановлению ряда слабых органических кислот предшествует реакция рекомбинации



что позволяет определить скорость рекомбинации ионов водорода и анионов кислот. Аналогичные подходы были широко использованы также для изучения реакций диссоциации комплексных соединений. Типичным примером является электровосстановление комплексных ионов кадмия, которое протекает через стадию их диссоциации



и лимитируется этой стадией. Электрохимические методы применимы лишь к веществам, которые могут восстанавливаться или окисляться при пропускании электрического тока. Кроме того, сильное электрическое поле, возникающее на границе электрод — раствор, может влиять на скорость химических реакций. Электрохимические методы определения скоростей ионных реакций были предложены чешскими электрохимиками (Р. Бричка, К. Визнер, И. Корыта и др.).

Большее значение для электрохимической кинетики имеют кинетические закономерности третьей группы гомогенных процессов — реакций переноса электрона. Закономерности переноса электрона в гомогенных и гетерогенных системах описываются современной теорией в рамках единого подхода.

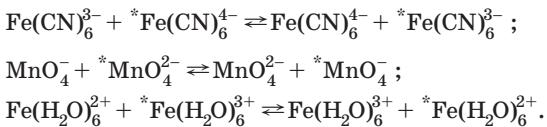
Все гомогенные реакции можно разделить на две большие группы — комплементарные, в которых окислитель и восстановитель изменяют свои степени окисления на одну и ту же величину, и некомплементарные, в которых это условие не выполняется, например



Некомплементарные процессы имеют более сложные и часто многостадийные механизмы, поэтому ниже мы не будем рассматривать их специально. Фактор комплементарности определяет круг удобных модельных редокс-систем, которые можно использовать в исследованиях гомогенной кинетики. Это комплексные соединения элементов, для которых устойчивы различающиеся

на единицу степени окисления. Наибольшее распространение при исследованиях в протонных средах получили реагенты на основе систем Co(II/III), Fe(II/III), Ru(II/III) и Cr(II/III).

В отличие от электродных процессов гомогенные реакции переноса электрона являются бимолекулярными. Поэтому наибольшее значение для сопоставлений с результатами по электрохимической кинетике имеют процессы электронного обмена, в которых обе частицы реагентов и обе частицы продуктов являются компонентами одной и той же редокс-пары, например:

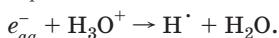
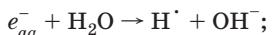


Важно, что процессы этого типа не сопровождаются изменением свободной энергии системы. Звездочкой обозначены изотопные метки, которые применяют для количественного определения скорости реакций электронного самообмена. Например, K_2MnO_4 , меченный ${}^{54}\text{Mn}$ (в уравнениях реакций соответствующий анион обозначен ${}^*\text{MnO}_4^{2-}$), добавляют к смеси нерадиоактивных мanganата и перманганата, а затем проводят селективное осаждение компонентов смеси в форме BaMnO_4 и $\text{Ph}_4\text{AsMnO}_4$ соответственно.

Еще одна группа процессов, родственных аналогичным электродным реакциям, — реакции, протекающие под действием облучения. Это прежде всего процессы с участием сольватированных электронов (см. раздел 4.7). Их кинетику исследуют в режиме импульсного радиолиза, т. е. при генерации сольватированных электронов путем облучения раствора, например электронными пучками с энергией не менее 5 МэВ. При этом в воде, например, происходит реакция



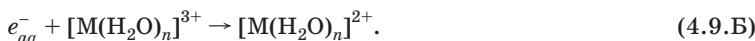
и достигаются стационарные миллимолярные концентрации сольватированных электронов, несмотря на то, что они расходуются во вторичных процессах. В отсутствие других реагентов сольватированные электроны взаимодействуют с водой по реакциям



Константы скорости этих реакций составляют при комнатной температуре 16 и $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

Измерения скорости исчезновения сольватированных электронов (например, методом спектрофотометрии) в присутствии

различных восстанавливающих веществ позволяют изучать кинетику соответствующих бимолекулярных реакций — таких, как восстановление аквакомплексов металлов:



Как будет показано ниже, изменения величин констант скорости реакций однотипных реагентов в процессах типа (4.9.Б) (табл. 4.5) поддаются достаточно простой теоретической интерпретации.

Процессы переноса электрона могут быть инициированы и действием менее жесткого излучения, в том числе света. Фотоинициированный перенос электрона уже упоминался выше в связи с явлением сольватохромизма (см. раздел 2.6). Генерация характеристических полос в спектрах поглощения растворов создает широкие дополнительные возможности исследования как кинетики таких реакций, так и свойств их переходных состояний. Следует упомянуть и родственные процессы фотоэмиссии электрона, в которых воздействие света приводит к окислению реагента и генерации сольватированного электрона. Для исследования таких процессов применяются различные методы фотоэмиссионной спектроскопии.

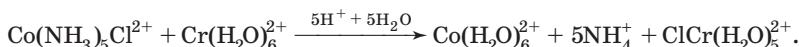
Важным классификационным признаком реакций переноса электрона является наличие или отсутствие структурных транс-

Таблица 4.5. Константы скорости $k_{\text{эксп}}$ ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) реакций восстановления аквакомплексов металлов сольватированным электроном и стандартные редокс-потенциалы E^0 (В) для систем $\text{M(II)}/\text{M(III)}$ при 25°C

Реагент	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^{-9}$	E^0	Реагент	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^{-9}$	E^0
Al(III)	2,0	—	Cr(II)	42	-0,41
Cr(III)	60	-0,41	Mn(II)	0,08	1,54
Pr(III)	0,29	-3,1	Fe(II)	0,12	0,77
Nd(III)	0,59	-2,7	Co(II)	12	1,92
Sm(III)	25	-1,55	Ni(II)	22	—
Eu(III)	61	-0,36	Cu(II)	33	—
Gd(III)	0,55	-2,8	Zn(II)	15	—
Tm(III)	3,0	-2,2			
Yb(III)	43	-1,05			

формаций ближайшего окружения. Интермедиатами любых реакций являются ассоциаты, образуемые частицами реагентов и (или) продуктов, строение которых, однако, может быть существенно различно. Так называемые процессы *внешнесферного переноса электрона* протекают без нарушения строения ближайшей к восстанавливаемому (окисляемому) иону или атомному фрагменту координационной сферы. Их интермедиатами являются ионные пары, в которых взаимодействие частиц имеет преимущественно электростатический характер (в том числе менее прочные неконтактные пары с расстоянием между центрами частиц, превышающим сумму их радиусов). Примеры таких, а также более сложных внутрисферных реакций, сопровождающихся процессами лигандного обмена, приведены в табл. 4.4.

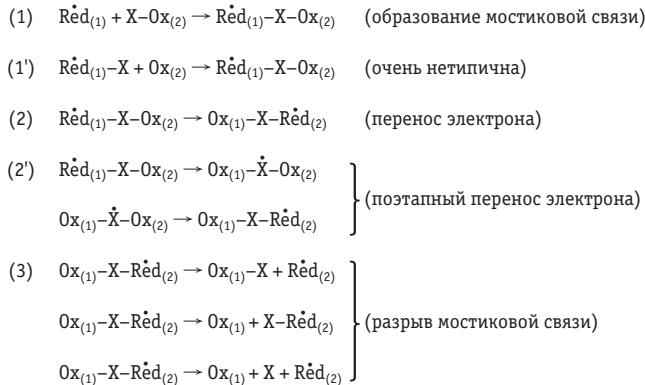
В переходном состоянии внутрисферных реакций один или несколько лигантов одновременно входят в состав внутренней координационной сферы окисленной или восстановленной формы. Соответственно, интермедиатом является прочная ионная пара, в которой связь осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых или даже ковалентных взаимодействий. Классическим примером является реакция, детально изученная Г. Таубе¹:



В этой реакции комплексы Co(III) и Cr(III) являются инертными, а комплексы Co(II) и Cr(II) — лабильными. Различными экспериментальными методами было установлено, что промежуточным продуктом этой реакции является ассоциат, в котором два реагента соединены хлоридным мостиком. В терминах традиционной классификации механизмов, принятой, например, в органической химии, такой процесс может рассматриваться как нуклеофильное замещение восстановителем или как электрофильное замещение окислителем. Это, однако, не проясняет природы элементарного акта процесса, т. е. не позволяет сделать выбор между механизмами внутримолекулярного переноса электрона и переноса атома. Кроме того, как и многие другие внутрисферные реакции, процесс протекает с разрывом связи, который может происходить как одновременно с переносом электрона, так и после него.

Г. Таубе, анализируя формальную кинетику процесса для случаев разных медленных стадий, рассматривал следующую общую схему мостиковых реакций:

¹ Генри Таубе получил Нобелевскую премию 1983 г. по химии за исследования механизмов реакций переноса электрона, особенно для комплексов металлов.



В качестве мостиков, через которые может происходить поэтапный перенос (2'), чаще всего выступают анионы и органические фрагменты со значительной степенью электронного сопряжения.

Для выявления природы медленной стадии используют зависимости измеряемых констант скорости от природы растворителя, второго реагента (например, окислителя в серии реакций окисления аквакомплексов ванадия или хрома, см. табл. 4.4), ионной силы раствора, температуры, а также данные о порядках реакций по каждому из реагентов (в том числе при существенном избыtkе одного из них). Для некоторых систем важные сведения о механизме дает стереоселективность (или ее отсутствие).

Опытные значения константы скорости $k_{\text{эксп}}$ в отсутствие диффузионных ограничений определяются произведением константы ассоциации K_{acc} (см. раздел 3.6) и константы скорости собственно переноса электрона $k_{\text{пз}}$:

$$k_{\text{эксп}} = K_{\text{acc}} k_{\text{пз}}. \quad (4.9.1)$$

Если скорость процесса велика и сравнима со скоростью диффузии реагентов (константа скорости диффузии k_d), то справедливо соотношение

$$\frac{1}{k_{\text{эксп}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{K_{\text{acc}} k_{\text{пз}}}. \quad (4.9.2)$$

При комнатной температуре в отсутствие сильного принудительного размешивания k_d имеет порядок $10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т. е. близка к значениям $k_{\text{эксп}}$ для ряда реакций, перечисленных в табл. 4.4.

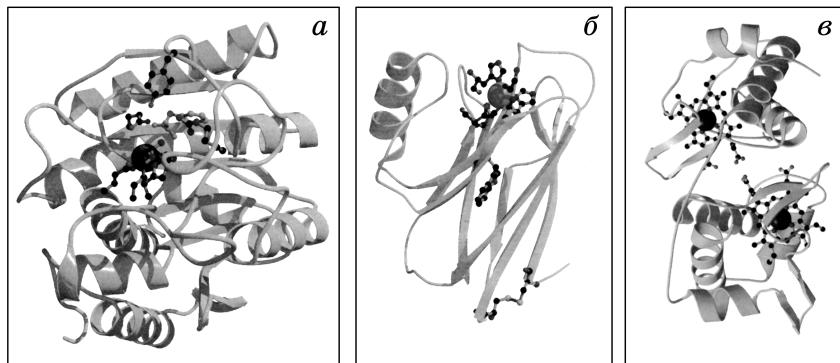


Рис. 4.16. Молекулы металлопротеинов, для которых реализуются процессы дальнего переноса электрона:

а — карбоксипептидаза А; *б* — азурин; *в* — цитохром *c*₄. Темными точками обозначены атомы металлов — цинка (*а*) и меди (*б*, *в*); ленты и спирали схематически изображают полинуклеотидные цепи

Рекордно низкими скоростями характеризуются процессы так называемого дальнего переноса электрона, в которых перенос (туннелирование) осуществляется на расстояния 1 нм и более в условиях слабого перекрывания электронной плотности двух реагентов. Дальний перенос можно реализовать в мостиковых реакциях, если в качестве мостика выступает достаточно большой фрагмент, не содержащий редокс-центров. Такая же ситуация имеет место в реакциях внутримолекулярного переноса электрона, которые протекают по механизмам типа (2) в схеме Таубе без последующего разрыва связи. Это возможно в случае стабильных мостиковых ассоциатов, например в молекулах хромофоров, в которых донорный и акцепторный центры расположены на периферии и разделены протяженным органическим фрагментом (часто разделяющие фрагменты называют *спейсерами*).

Обширный класс процессов дальнего переноса электрона составляют превращения молекул металлопротеинов, в которых редокс-центры отделены от среды и второго реагента полинуклеотидными цепочками (рис. 4.16).

Основным методом исследования кинетики гомогенных реакций переноса электрона является мониторинг накопления промежуточных и конечных продуктов, осуществляемый различными аналитическими (часто — спектроскопическими) методами. Исследование быстрых реакций потребовало разработки специальных экспериментальных приемов снятия диффу-

зионных ограничений. 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.

Для быстрых процессов большое число результатов получено релаксационными методами, суть которых состоит в следующем. Реакцию, скорость которой необходимо изучить, доводят до состояния равновесия, а затем нарушают равновесие за счет изменения какого-либо внешнего параметра, например температуры (метод температурного скачка) или давления (метод скачка давления), либо путем 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 °С за 10^{-6} с за счет разряда высоковольтного конденсатора, заряженного до напряжения порядка 100 кВ. За последующими реакциями следят по изменению электропроводности с осциллографической регистрацией изменения баланса моста Уитстона или методом спектрофотометрии, если в системе происходит изменение окраски. Существенный вклад в развитие релаксационных методов внесли Р. Норриш, Дж. Портер и М. Эйген¹, в частности исследованием реакций нейтрализации кислот основаниями.

К специфическим приемам исследования стадийности процессов следует отнести также фиксацию интермедиата путем захвата «третьим» реагентом и введение избытка предполагаемых стабильных интермедиатов.

В настоящее время наибольшее значение имеют методы, позволяющие прямо или косвенно наблюдать переходное состояние реакции и релаксацию полярной среды. Это спектроскопические

¹ В 1967 г. этим ученым за изучение сверхбыстрых реакций была присуждена Нобелевская премия по химии.

методы, отслеживающие кинетику процесса в нано-, пико- и даже фемтосекундном масштабе времени. Их информативность принципиально выше, чем информативность традиционных методов, и позволяет надеяться, например, на выявление возможности одновременного переноса двух электронов в едином элементарном акте редокс-процесса. Предположения о таком маловероятном процессе высказываются как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций, хотя и без прямых доказательств. Сверхбыстрые измерения в принципе возможны для некоторых систем методами ЯМР и ЭПР, но наибольшее развитие получили методы на основе колебательной и других видов оптической спектроскопии. На основе предоставляемой ими информации «в реальном времени» (в англоязычной литературе — *on-line*) можно непосредственно определять параметры, необходимые для построения поверхностей потенциальной энергии.

В развитии феноменологической теории гомогенных реакций большую роль сыграли работы Я. Брёнстеда 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 (арениусовское) определение кислот и оснований (см. главу 2), сформулированное применительно к водным растворам, становилось неудовлетворительным.

Общая теория кислот и оснований Брёнстеда¹ 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 три типа протонных растворителей: 1) протофильтные — акцепторы протонов (вода, спирты, амины, жидкий аммиак); 2) протогенные — доноры протонов (вода, спирты, безводные уксусная, муравьиная, серная кислоты, жидкие хлоро- и фтороводород); 3) амфипротные рас-

¹ В 1923 г. Я. Брёнстед и Т. Лаури независимо 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.

творители, обладающие кислотными и основными функциями (вода, этанол и др.).

Вещество НА вprotoфильтном 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 (4.9.В) равна

$$K'_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{L}} a_{\text{A}}}{a_{\text{HA}} a_{\text{HL}}}, \quad (4.9.3)$$

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

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{L}} a_{\text{A}}}{a_{\text{HA}}}. \quad (4.9.4)$$

Основание А участвует в протолитическом процессе с протогенным растворителем:



Соответственно, константа протонизации основания равна

$$K_b = \frac{a_{\text{HA}^+} a_{\text{L}^-}}{a_{\text{A}}}. \quad (4.9.5)$$

В амфипротных растворителях устанавливается равновесие



характеризуемое константой автопротолиза

$$K_s = K_a K_b. \quad (4.9.6)$$

Используя представления протолитической теории и формулу Борна, Брёнстед 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 неко-

торого промежуточного комплекса. Последний затем распадается на конечные продукты с регенерацией катализатора. Сила кислот и оснований (константы их ионизации) и их катализическая активность связаны между собой. Брёнстед установил, что если в качестве катализаторов использовать ряд однотипных слабых кислот, то между константой скорости катализируемого ими процесса k_a и константой ионизации кислот K_a существует следующее соотношение:

$$k_a = \text{const}_1 K_a^\alpha \quad (0 < \alpha < 1). \quad (4.9.7)$$

Аналогичным образом, для катализа слабыми основаниями

$$k_b = \text{const}_2 K_b^\beta \quad (0 < \beta < 1). \quad (4.9.8)$$

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 (4.9.B), а потому можно полагать, что константа скорости реакции взаимодействия кислоты с растворителем [прямая реакция процесса (4.9.B)] связана с константой ионизации кислоты уравнением типа (4.9.7). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 4.17. Величина K_a связана с изменением изобарного потенциала ΔG соотношением

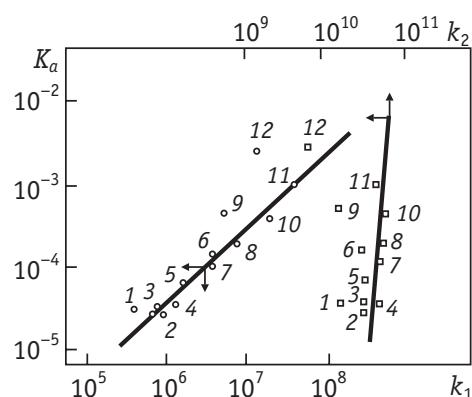


Рис. 4.17. Зависимость константы равновесия K_a от констант скорости диссоциации k_1 и рекомбинации k_2 слабых кислот в присутствии раствора 1 M LiCl при 20 °C:

1 — масляная (при 16,5 °C); 2 — пропионовая; 3 — n-валериановая; 4 — уксусная; 5 — n-оксибензойная; 6 — бензойная; 7 — фенилуксусная; 8 — m-оксибензойная; 9 — молочная; 10 — муравьинная; 11 — миндальная; 12 — салициловая

$$-\Delta G = RT \ln K_a, \quad (4.9.9)$$

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

$$k_a = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (4.9.10)$$

Используя уравнения (4.9.9), (4.9.10) и соотношение (4.9.7), можно показать, что изменение свободной энергии активации при переходе от одного катализатора к другому в ряду однотипных катализаторов составляет долю α от соответствующего изменения изобарного потенциала ΔG :

$$\delta(\Delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta G). \quad (4.9.11)$$

Аналогичное соотношение получается для энергии (теплоты) активации:

$$\delta(\Delta H^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta H), \quad (4.9.12)$$

где ΔH — изменение энталпии в ходе соответствующей реакции (ее тепловой эффект).

Эти эмпирически установленные корреляционные соотношения называются *соотношениями Брёнстеда*. Соотношения типа (4.9.11) и (4.9.12) известны для большого числа разнообразных реакций переноса заряда. Например, в реакциях восстановления аквакомплексов сольватированным электроном при фиксированных условиях эксперимента изменение свободной энергии реакции коррелирует со стандартным редокс-потенциалом систем $M(II)/M(III)$. Как видно из табл. 4.5, эта величина, в свою очередь, коррелирует с наблюдаемой константой скорости, определяемой энергией активации.

Однако корреляции такого рода соблюдаются обычно только в рядах однотипных соединений и растворителей и охватывают не слишком широкие интервалы констант скорости. Они, в частности, не выполняются (либо выполняются лишь приближенно) для реакций дальнего переноса электрона и для многих реакций с разрывом связи.

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. Брёнстедом и Н. Бьеरумом. Используя уравнение Дебая — Хюккеля для коэффициента активности, они показали, что логарифм константы скорости k реакции между двумя ионами линейно зависит от корня квадратного из ионной силы раствора J :

$$\lg k = \text{const}_1 + \text{const}_2 z_A z_B \sqrt{J}, \quad (4.9.13)$$

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 в ряде случаев подтверждены на опыте.

Однако в кинетике гомогенных реакций в растворах имеется много примеров других, в том числе более сложных, зависимостей скорости процесса от концентрации электролита. Некоторые из них могут быть объяснены образованием интермедиатов — ионных ассоциатов.

ГЛАВА 5. РАСПЛАВЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

5.1. Строение ионных жидкостей и их электропроводность

Многие практически важные электрохимические процессы (производства алюминия, магния, щелочных металлов, тугоплавких металлов, боридов и карбидов, 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 (она на 2–3 порядка выше, чем у водных растворов, и всего на 3–4 порядка ниже, чем у металлов). Поэтому расплавленные электролиты называют *ионными жидкостями*.

Практическое применение находят в основном расплавы-растворители, которые не участвуют непосредственно в электродном процессе. Поэтому наряду с электропроводностью важным требованием к расплавам является достаточная ширина области термодинамической устойчивости. Обычно ширина этой области превышает 3 В, то есть оказывается значительно больше, чем у полярных жидкостей-растворителей. Наконец, важнейшим требованием к расплаву является как можно более низкая температура плавления (затвердевания).

Важными для электрохимических приложений являются несколько групп расплавов: карбонатные, используемые как электролиты в высокотемпературных топливных элементах; галогенидные, применяемые в электрометаллургии, и оксометаллатные (K_2MoO_4 , Na_2WO_4 и т. д.), применяемые для катодного осаждения тугоплавких материалов.

Исторически электрохимия расплавов наиболее тесно связана с электрометаллургией, начало которой положил Г. Дэви. В 1807 г. он получил металлические натрий и калий электролизом щелочных расплавов. В 30-е годы XIX в. значительный вклад в проблему электролитического выделения металлов из расплавов внес М. Фарадей. Самый масштабный прорыв в электрометаллургии связан с получением алюминия, которое впервые удалось осуществить в середине XIX в. (А. Сент-Клер Девиль, расплав $NaCl + AlCl_3$). С 1890 г. метод получения алюминия из

криолит-глиноземных расплавов $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (П. Эру, Ч. Холл) приобрел промышленное значение и в настоящее время превратился в крупнейшее электрохимическое производство.

Из расплавов могут быть получены многие металлы, не выделяющиеся электрохимически из водных растворов (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные, а также Zr, Hf, V, Nb, Mo, W). Не менее существенны технологии электрохимического осаждения из расплавов ряда боридов, карбидов, силицидов, нестехиометрических оксидов переходных металлов («бронзы») и халькогенидных соединений.

Ионные жидкости относительно простого строения (индивидуальные и двухкомпонентные расплавы) можно условно разделить на три группы по характерным температурам плавления и замерзания (и одновременно — по химической природе расплавов):

- 1) низкотемпературные расплавы на основе органических солей ($T_{\text{пл}}$ — до 500 К, а для большой группы смесей с AlCl_3 — ниже 300 К);
- 2) расплавы неорганических солей и их смесей ($T_{\text{пл}}$ — от 500 до 1300 К);
- 3) расплавы оксидов и их смесей, в первую очередь — смесей оксидов металлов (Li_2O , Na_2O , MgO , CaO , Al_2O_3) и оксидов неметаллов (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и т. д.) общего состава $\text{M}_x\text{O}_y - \text{N}_p\text{O}_q$, где М — металл, N — неметалл ($T_{\text{пл}}$ — от 1300 до 2300 К).

Границы температурных интервалов и составов достаточно условны. Часто температуры плавления резко снижаются, если использовать конгруэнтно плавящиеся кристаллогидраты. Так, расплавы сухих щелочей являются типичными солевыми расплавами ($T_{\text{пл}}$ — 595 и 600 К для NaOH и KOH соответственно), тогда как дляmono- и дигидратов $T_{\text{пл}}$ не превышают 450 К. Еще больше различаются $T_{\text{пл}}$ безводного нитрата кальция и его дигидрата. Расплавы кристаллогидратов отнюдь не являются аналогами водных растворов: в них нет свободных молекул растворителя, а электропроводность существенно выше, чем у концентрированных водных растворов тех же соединений.

За нижнюю температурную границу типичного «солевого» интервала выходят и некоторые неорганические хлоридные расплавы. В частности, смесь AlCl_3 с NaCl при эвтектическом и близких к нему составах характеризуется $T_{\text{пл}}$ не выше 450 К. По состоянию частиц в расплаве эта система во многом схожа с расплавами первой группы.

Наконец, отнесение солей, образованных некоторыми кислородсодержащими анионами, ко второй группе расплавов услов-

но, так как по строению и ряду свойств они приближаются к оксидным расплавам. Реальные системы, используемые на практике, являются сложными оксидно-солевыми смесями (например, $KF + K_2MoO_4 + B_2O_3$), плавление которых определяется в основном свойствами солевых компонентов.

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 температурах, превышающих на 5–10% температуру плавления. При этом, по-видимому, наступает почти полная диссоциация кристаллической решетки. В процессе затвердевания расплава равновесие устанавливается гораздо медленнее, чем при плавлении, и возникают долгоживущие метастабильные стекла (аморфизированные твердые материалы, т. е. вещества со структурой, подобной структуре жидкости, но не обладающие способностью к вязкому течению). Поэтому применительно к процессам затвердевания расплавов часто используют термин *температура стеклования*.

Явление стеклования имеет большое значение для экспериментальных исследований структуры расплавов, так как фактически в стекле фиксируется при обычных условиях структура, устойчивая в состоянии равновесия только в высокотемпературной области. Вблизи точки стеклования (как в режиме нагревания, так и при охлаждении) часто возникают аномалии температурных зависимостей электропроводности и других свойств расплавов, обусловленные резкими структурными перестройками.

Электропроводность большинства расплавов растет с повышением температуры и для ряда солей в интервалах шириной не более 200–250 градусов отвечает уравнению

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_\Lambda}{RT}\right), \quad (5.1.1)$$

где ΔG_Λ — энергия активации электропроводности, необходимая для того, чтобы ион мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и совершить перемещение.

Известны примеры, когда зависимости $\lg \Lambda - 1/T$ заметно искривлены, вероятно, из-за изменения структуры расплава с температурой в достаточно широком интервале.

Ниже кратко рассмотрены свойства отдельных групп индивидуальных и смешанных расплавов.

A. Расплавы органических солей

Температуры плавления солей в значительной степени определяются энергией электростатического взаимодействия ионов в кристаллической решетке. Факторами, ослабляющими это взаимодействие, являются заряды ионов и расстояния между ними. Наиболее легкоплавкими ионными соединениями являются соли, образованные однозарядными анионами и катионами больших размеров. Снижению температуры плавления также способствует делокализация заряда иона, а в случае комплексных ионов — экранирование их заряда лигандами.

Ониевые соли с галогенидными и некоторыми другими анионами характеризуются относительно невысокими $T_{\text{пл}}$ (например, бромид тетраметиламмония — 503 К, иодид тетрабутиламмония — 417 К). Температура плавления в рядах смесей с одинаковыми анионами снижается с увеличением размера алкильных заместителей в ониевых катионах, а также при замене алкильных групп на арильные. Однако вязкость и электропроводность при этом также снижаются, поэтому индивидуальные расплавы ониевых солей не находят широкого применения. При добавлении к таким солям AlCl_3 удается существенно понизить $T_{\text{пл}}$ и улучшить другие характеристики. Еще более впечатляющие результаты достигаются при смешении AlCl_3 с другими органическими катионами на основе гетероциклов — имидазола и пиридина.

В 1948 г. впервые были реализованы ионные системы, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре. В настоящее время известны уже сотни систем с $T_{\text{пл}} < 300$ К общего состава $\text{MX}_n + \text{RX}$ (чаще всего $\text{M} = \text{Al}$, $n = 3$). В качестве катионов R могут выступать замещенный имидазолий (Im^+), производные фосфония, аммония, пиридина, пиролидиния, гуанидиния, изоурония. В качестве анионов X, наряду с галогенидами, могут быть использованы органические сульфаты и сульфонаты, амиды, имиды, замещенные ацетаты, некоторые комплексы металлов, комплексные фторидные анионы на основе B, P, Sb, а также бор- и фосфороганические соединения.

Наиболее подробно исследованы свойства ионных жидкостей состава $\text{AlCl}_3 + \text{RCl}$. В зависимости от мольного отношения их компонентов $R_M = \text{AlCl}_3/\text{RCl}$ различают основные ($R_M < 1$) и кислые ($R_M > 1$) расплавы, при этом имеется в виду кислотность в льюисовском смысле. Ион Cl^- , образующийся при диссоциации RCl , рассматривается как основание Льюиса, участвующее в равновесиях типа



Методом ^{27}Al ЯМР доказано существование в алюминий-хлоридных расплавах наряду с ионами AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- (последние преобладают в кислых расплавах) также ассоциатов $\text{Cl}^- \cdot \text{Im}^+ \cdot \text{Cl}^-$, $\text{AlCl}_4^- \cdot \text{Im}^+ \cdot \text{Cl}^-$ и $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- \cdot \text{Im}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$.

Одновременная реализация столь большого числа равновесий обуславливает достаточно сложные зависимости свойств органических ионных жидкостей от состава. В качестве примера на рис. 5.1 приведена фазовая диаграмма детально исследованной системы AlCl_3 — хлорид этилметилимидазолия (в англоязычной литературе — EMIC).

Высокая электропроводность ионных жидкостей делает их привлекательной альтернативой неводным растворителям при создании химических источников тока, при электроизделении активных металлов, а также для исследований электродных превращений различных веществ в широких интервалах потенциалов. Следует, однако, иметь в виду, что в зависимости от донорно-акцепторных свойств добавляемых реагентов возможна их конкуренция как с льюисовскими кислотами расплава-растворителя, так и с хлорид-ионами в реакциях комплексообразования. Как и при работе с неводными растворами, при использовании низкотемпературных расплавов приходится избегать

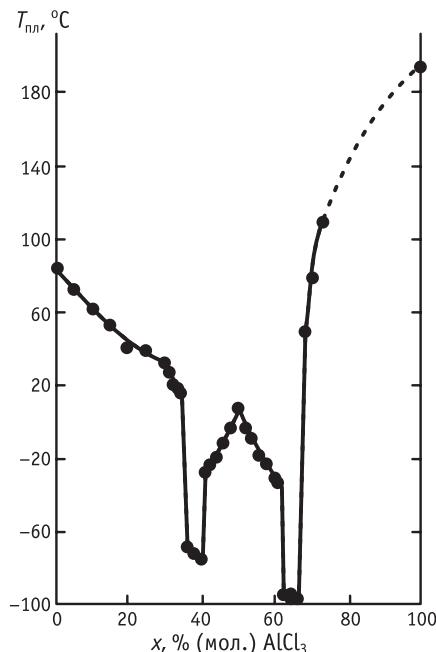


Рис. 5.1. Зависимость температуры плавления смеси AlCl_3 — хлорид этилметилимидазолия от ее состава

контактов с влагой, поскольку следы воды приводят к образованию в них HCl и смешению равновесий.

Ключевым для электрохимических приложений свойством является ширина интервала потенциалов, в котором устойчива ионная жидкость. Катодная граница этого интервала определяется выделением металлического алюминия. Анодная граница, в зависимости от природы электродного материала, может определяться как выделением хлора, так и превращениями R-содержащих частиц. Как правило, потенциалы обеих границ области устойчивости обнаруживают существенную зависимость от кислотности ионной жидкости. Наиболее широкие «окна» (более 4 В) характерны для $R_M \approx 1$. Как снижение, так и повышение R_M по сравнению с этим значением приводят к сужению интервала до 2,5–3 В. Поэтому в целом по ширине интервала устойчивости ионные жидкости проигрывают целому ряду неводных растворителей.

B. Расплавы неорганических солей

При плавлении многих солей наблюдается увеличение объема, составляющее 10–25%. Сравнение структуры кристалла и соответствующей жидкости (рис. 5.2) показывает, что в жидкости сохраняется лишь ближний порядок расположения ионов, тогда как уже вторая координационная оболочка в значительной степени нарушается. Рентгенографические исследования строения расплавленных солей позволяют отметить общие структурные закономерности. Расстояния между разноименными ионами в расплавах меньше, а между одноименными — больше, чем соответствующие расстояния в кристаллах (на 0,01–0,02 нм). При этом координационные числа ионов в расплавах ниже, чем в твердых солях.

Широкое распространение получила квазикристаллическая модель строения расплавов. Согласно этой модели, расплав представляет собой разрыхленную кристаллическую решетку с сохраняющимся ближним порядком, содержащую большое

число вакансий (модель «швейцарского сыра»). Наличием последних и определяется изменение объема при плавлении.

Распределение вакансий играет важную роль в процессах переноса в ионных солевых рас-

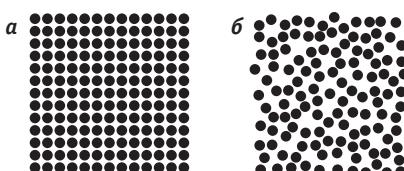


Рис. 5.2. Решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей жидкости (б)

плавах. Попытки описания энергии образования вакансий основаны на аналогиях с энергетикой образования пузырьков газа в жидкостях, а экспериментальное тестирование таких моделей основано на опытах по сжимаемости расплавов.

Суммарный объем вакансий при температуре, близкой к температуре плавления, составляет несколько см³/моль и обычно линейно увеличивается с температурой. Во многих расплавах ваканси «замораживаются» при температуре стеклования, что позволяет достаточно детально исследовать их строение.

Электропроводность расплавленного индивидуального вещества зависит от типа связи, которая существовала в твердом состоянии. Соли с ионной связью (например, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов) характеризуются высокой электропроводностью в расплавленном состоянии, тогда как расплавы веществ с ковалентной связью (BCl₃, AlCl₃, SiCl₄, TiCl₄, PCl₅ и др.) плохо проводят или практически не проводят электрический ток.

В ряду расплавов солей LiCl — NaCl — KCl — RbCl — CsCl электропроводность возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса катиона. Качественно этот результат объясняется в рамках уравнения (4.5.4) отсутствием у ионов в расплавах сольватных оболочек. Аналогично, в расплавах галогенидов щелочных металлов (кроме галогенидов лития) электропроводность возрастает в ряду I⁻ — Br⁻ — Cl⁻. В то же время в рядах галогенидов с катионами разной зарядности электропроводность снижается в первую очередь с увеличением заряда катиона, а не в соответствии с изменениями ионных радиусов.

Рассмотрим на примере солевых систем специфику исследования транспортных свойств ионов в расплавах. 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. Методом радиоактивных индикаторов измеряют и числа переноса отдельных ионов.

Коэффициенты самодиффузии в расплавах имеют тот же порядок (~10⁻⁹ м²/с), что и в водных растворах при обычных температурах, но в целом обычно оказываются выше. Например, в расплаве NaCl при 1113 К $D_{\text{Na}^+} = 9,6 \cdot 10^{-9}$, $D_{\text{Cl}^-} = 6,7 \cdot 10^{-9}$ м²/с. В водном растворе при бесконечном разбавлении и температуре 298 К $D_{\text{Na}^+} = 1,33 \cdot 10^{-9}$, $D_{\text{Cl}^-} = 2,03 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Коэффициенты самодиффузии приближенно подчиняются уравнению Стокса — Эйнштейна [уравнение (4.5.10)], причем для однозарядных катионов согласие лучше, чем для однозарядных анионов (частиц большего размера). По-видимому, анионам для последовательных перескоков через полости необходимо дополнительно реорганизовывать среду. В подавляющем большинстве случаев экспериментально определенные коэффициенты самодиффузии однозарядных ионов меньше, чем рассчитанные по уравнению (4.5.10) при подстановке в него ионных радиусов, примерно в полтора раза. Они, однако, заведомо выше значений, рассчитанных в предположении о движении ассоциатов анионов и катионов («ионные» сольватные оболочки).

Отклонения от уравнения Стокса — Эйнштейна существенно усиливаются при переходе к полизарядным ионам, для которых сильнее выражена ионная ассоциация.

Близкие значения энергий активации самодиффузии и вязкости индивидуальных солевых расплавов указывают на то, что в довольно широком интервале температур эффективные радиусы ионов остаются постоянными.

Уравнение Нернста — Эйнштейна [уравнение (4.2.13)] в расплавах обычно не соблюдается, что указывает на сложный характер процесса самодиффузии. Согласно существующим модельным представлениям, в расплаве имеется некоторое достаточно широкое распределение вакансий по размерам. В частности, наряду с вакансиями «обычного» размера (близкого к ионному радиусу) существуют вакансии большого объема («парные вакансины»), в которые одновременно могут переместиться два иона разного знака. С ростом температуры доля парных вакансий увеличивается и, соответственно, растет вклад параллельного пути диффузии с их участием. Необходимо отметить, что такой механизм вносит вклад лишь в процесс самодиффузии, но не в электропроводность, поскольку ионные пары не несут заряда. Типичные отличия Λ от ожидаемых по уравнению (4.2.13) составляют 10–50%.

При экспериментальном определении чисел переноса в индивидуальных расплавах электролитов отсутствуют осложнения, связанные с сольватацией ионов и переносом растворителя, но возникают другие проблемы. Их удобно рассмотреть на примере простейших солевых расплавов. Предположим, что в U-образной трубке находятся расплав соли МА и два электрода (катод и анод) из металла М. Протекание постоянного тока через расплав сопровождается электрохимическими превращениями, подчиняющи-

мися законам Фарадея. В процессе выделения на катоде 1 г·экв металла М количество соли в катодном отделении уменьшится на t_- г·экв (в него войдет t_+ г·экв катионов M^+ и выйдет t_- г·экв анионов A^-). 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 МА 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 должен увеличиться, 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 проявления гравитационной силы, противодействующей потоку электролита от катода к аноду, в описанной системе определить числа переноса в расплаве невозможно. Поэтому для измерения чисел переноса в индивидуальных расплавах используют специальные ячейки.

Если разделить анодное и катодное пространства пористой мембраной, препятствующей перетеканию расплава под действием гравитационной силы, то число переноса аниона можно рассчитать по увеличению объема анодного пространства ΔV :

$$t_- = \frac{96500 \Delta V}{QV_0}, \quad (5.1.2)$$

где Q — количество пропущенного электричества (Кл); V_0 — объем 1 г·экв электролита.

Описанный метод аналогичен методу Гитторфа для растворов электролитов, но в растворах для расчета используют изменения концентрации, а не объема.

В ячейке, изображенной на рис. 5.3, 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 даже под действием небольшой силы, то перетекание жидкости через мембрану полностью исключается. Числа переноса рассчитываются из

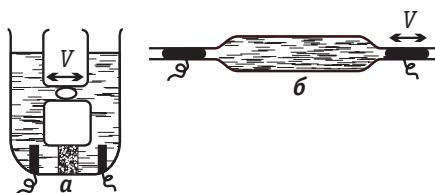


Рис. 5.3. Типы ячеек для измерения чисел переноса в расплавах (пояснение в тексте)

зырька. В другой конструкции ячейки (рис. 5.3, б) возникновение гидростатического потока предотвращено за счет горизонтального расположения системы, и числа переноса определяются по перемещению жидких электродов, ограничивающих расплав.

Полного согласия результатов определения чисел переноса различными методами не получено. Числа переноса катионов в некоторых индивидуальных расплавах приведены ниже:

Расплав	NaCl	KCl	AgCl	LiNO ₃	NaNO ₃	AgNO ₃	TlCl	PbCl ₂
t_+	0,87	0,77	0,54	0,84	0,71	0,72	0,50	0,30

При наложении электрического поля подвижности ионов в расплавах повышаются (рис. 5.4, а), что указывает на разрушение ионных пар. Предельные электропроводности ионов удовлетворяют уравнению Нернста — Эйнштейна при подстановке в него коэффициентов самодиффузии, измеренных в отсутствие внешнего поля. При этом наблюдается хорошее соответствие правилу Вальдена — Писаржевского как для катионов, так и для анионов (рис. 5.4, б).

Расплавы солей кислородсодержащих анионов по величинам $T_{\text{пл}}$ (от 900 К и выше) занимают промежуточное положение между солевыми и оксидными расплавами. Их основным отличием от галогенидных расплавов является наличие нескольких видов равновесий с участием кислородсодержащих анионов.

В карбонатных расплавах хорошо растворимы пары воды, водород, кислород и диоксид углерода. В присутствии воды наряду с карбонатными в таких системах образуются также ионы бикар-

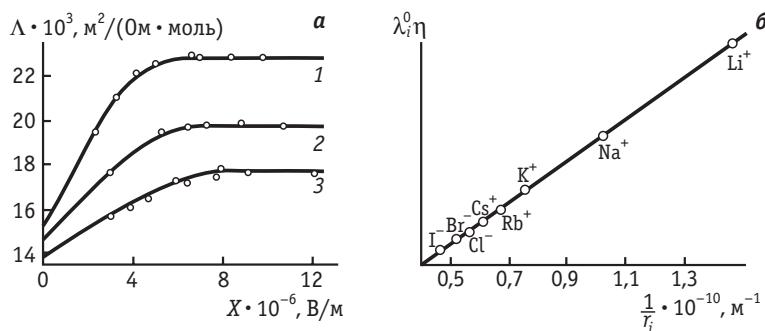


Рис. 5.4. Влияние электрического поля на электропроводность расплавов:

а — зависимости электропроводности Λ расплава NaCl от напряженности электрического поля при температурах 1223 (1), 1049 (2) и 1003(3) К; б — зависимость эквивалентных электропроводностей, отвечающих напряженностям поля около 10^7 В/м, от обратного ионного радиуса

боната, являющиеся донорами протонов. Для оксометаллатных расплавов типичны тенденции к полимеризации оксоионов, которые особенно сильно сближают эти системы с оксидными расплавами.

B. Расплавы оксидов

Исследование индивидуальных оксидных расплавов является особо сложной экспериментальной задачей из-за высоких температур плавления. Изучение расплавленных оксидов важно для выяснения структуры стекол, керамики, механизма процессов на границе расплавленных металлов со шлаками в металлургии, а также в связи с другими задачами электрохимии многокомпонентных расплавов, в первую очередь электрометаллургическими.

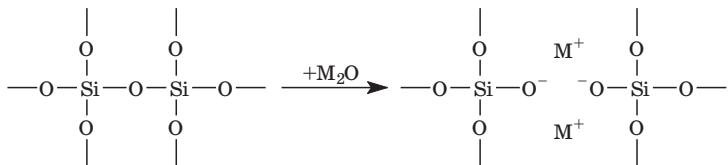
Удельная электропроводность κ оксидных расплавов сравнительно высока. Так, при 1700°C для смеси $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (1:1) $\kappa \approx 8 \text{ См}/\text{м}$. С увеличением содержания CaO в расплава обычно возрастает. Электролиз многих оксидных расплавов указывает на их исключительно ионную проводимость. Числа переноса катионов некоторых расплавов близки к единице.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы однозначно объяснить все свойства оксидных расплавов. Модели для простых солевых расплавов, основанные на предположении о наличии «пустот» между ионами (вакансий), к оксидным расплавам (и многим их аналогам на основе солей кислородсодержащих анионов) неприменимы.

Достаточно подробно были изучены силикатные 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 полиационной структуре (О. А. Есин, Дж. Бокрис). Предполагается, что в чистом расплавленном SiO_2 ($T_{\text{пл}} = 2073 \text{ К}$) имеется непрерывная трехмерная решетка с некоторым числом термически разорванных связей и небольшим количеством свободных молекул SiO_2 . Элементами решетки являются тетраэдры SiO_4 , связанные кислородными мостиками. Проводимость такого расплава на три порядка ниже проводимости типичных солевых расплавов вблизи точки стеклования. Особенно велики различия в вязкости: по сравнению с солевыми расплавами и обычными растворами вязкость жидкого SiO_2 почти на 8 порядков выше. Это обусловлено тем, что при вязком течении смешению разных плоскостей в жидкости препятствует разрыв связей, энергия которых вдвадцать раз больше энергии водородных связей в структуре воды. Необхо-

димость образования таких связей, в свою очередь, препятствует кристаллизации расплава при охлаждении (способствует стеклованию).

При введении оксидов металлов M_2O или MO до 10–20% (мол.) происходит разрыв еще некоторой части связей в решетке SiO_2 (число разорвавшихся связей примерно равно числу добавленных атомов O) и появляются также частицы, содержащие M^+ :



По мере увеличения мольной доли оксида металла происходят сначала полное разрушение трехмерной структуры, а затем и существенные трансформации двумерных силикатных ассоциатов. Это приводит к значительному снижению вязкости.

В смесях, содержащих от 12 до 33% (мол.) M_2O , система расслаивается: она состоит из стекловидных фрагментов SiO_2 и фазы $M_2O \cdot 2SiO_2$. Последняя в виде пленок толщиной в несколько атомных слоев разделяет области, обогащенные SiO_2 . Кроме того, в расплаве появляются полианионы состава $Si_6O_{15}^{6-}$. При 33–50% (мол.) M_2O расплав содержит ионы $Si_3O_9^{6-}$ и $Si_6O_{15}^{6-}$ или $Si_4O_{12}^{8-}$ и $Si_8O_{20}^{8-}$. В расплавах с 50–66% (мол.) M_2O возникают цепочечные анионы $Si_nO_{3n+1}^{(2n+2)-}$, иногда с разветвленными цепочками. Для достаточно протяженных полисиликатов константы равновесия образования ионов практически не зависят от длины цепи, поэтому в расплавах сосуществуют в почти одинаковых количествах частицы с разной степенью полимеризации.

Эти представления о строении расплавов основаны на данных спектроскопии ЯМР.

При формальном анализе кислотно-основных (в льюисовском смысле) равновесий обычно считают, что при содержании M_2O 66% (мол.) в расплаве появляются ионы SiO_4^{4-} и O^{2-} . Существование кислородных ионов прямыми методами пока не доказано.

Полиационная модель объясняет ионную проводимость расплавов и числа переноса. Действительно, большие силикатные анионы практически не должны участвовать в переносе тока, что и наблюдается на опыте. Полионные модели также удовлетворительно согласуются с данными по термодинамическим свойствам расплавов (активности, сжимаемости).

5.2. Многокомпонентные расплавы

На практике обычно используют не индивидуальные расплавы, а смеси расплавленных электролитов, причем наиболее часто — эвтектические расплавы. Для многих бинарных расплавов, если равновесия в них достаточно сложные, могут наблюдаться две эвтектические точки.

В идеальном случае термодинамические свойства, эквивалентная электропроводность и вязкость линейно изменяются с составом смеси. Это, однако, случается очень редко из-за сложных взаимодействий компонентов в расплавах. Обычно такие взаимодействия описывают формально при помощи параметров парных и тройных взаимодействий всех компонентов (неаддитивные модели), а параметры определяют путем регрессионного анализа зависимостей каких-либо свойств от состава. Спектроскопическими методами даже в сравнительно простых бинарных системах фиксируется образование комплексных частиц и ионных ассоциатов, и важнейшей задачей является установление связи между эмпирическими параметрами и свойствами реальных частиц. На рис. 5.5 представлен ИК-спектр застеклованного (т. е. резко охлажденного) расплава $\text{KBF}_4 + \text{KCl}$ (кривая 2), на котором наряду с полосой колебания $\text{B}-\text{F}$ (она видна в спектре чистого борфторида, кривая 1) фиксируются еще три полосы. Все они относятся к валентным колебаниям в смешанных комплексах $[\text{BF}_{4-n} \text{Cl}_n]^-$.

Примером системы, в которой природа взаимодействий установлена достаточно точно, является расплав $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 5.6). Резкое отклонение от аддитивности (от пунктирной

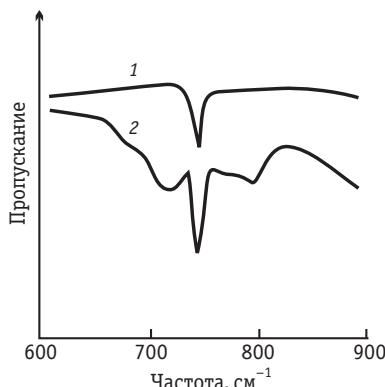


Рис. 5.5. ИК-спектр застеклованных KBF_4 (1) и $\text{KBF}_4 + \text{KCl}$ (2)

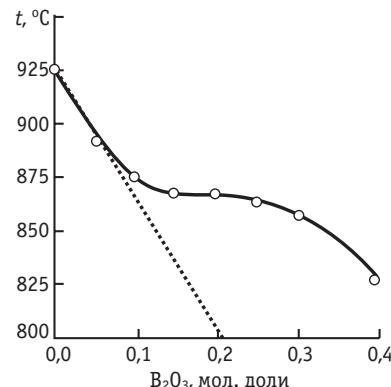


Рис. 5.6. Кривые ликвидуса K_2MoO_4 в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$

линии на зависимости температуры плавления от состава) с ростом содержания оксида бора объясняется образованием в расплаве гетерополианионов по реакции



Электропроводность бинарных расплавов иногда (например, для системы $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$) демонстрирует аддитивность. В других системах найдены отклонения от линейности, особенно значительные для смесей электролитов различной стехиометрии, а также при существенном различии в радиусах катионов или анионов смешиваемых солей.

В системах $\text{KCl} - \text{LiCl}$ и $\text{RbCl} - \text{LiCl}$, например, наблюдаются слабо выраженные минимумы или площадки электропроводности при небольшом содержании LiCl в смеси (рис. 5.7, кривые 1, 2). 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^+ и Rb^+ на Li^+ в расплавах KCl и RbCl , вероятно, происходит сжатие подрешетки хлорид-анионов и затрудняется миграция более крупных катионов, 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 .

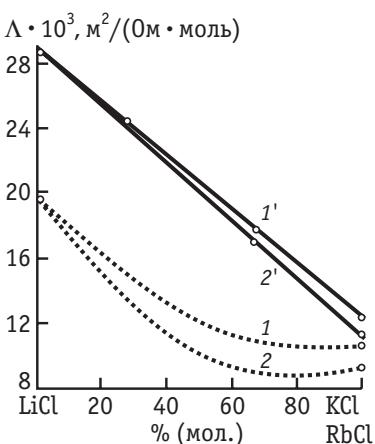


Рис. 5.7. Изотермы предельной высоковольтной (1', 2') и низковольтной (1, 2) мольной электропроводности бинарных смесей $\text{LiCl} - \text{KCl}$ (1, 1') и $\text{LiCl} - \text{RbCl}$ (2, 2') при 1073 К

В некоторых системах нелинейные зависимости электропроводности от состава превращаются в линейные под действием электрического поля (рис. 5.7, кривые 1' и 2') — это свидетельствует о существенной роли ионных ассоциатов. 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 особенно сильно выраженные минимумы электропроводности (рис. 5.8), связанные с образованием довольно прочных комплексных ионов. Доказательства комплексообразования иногда

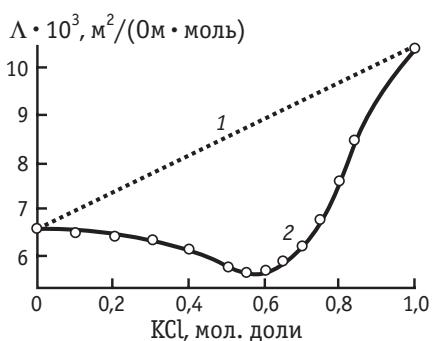


Рис. 5.8. Зависимость эквивалентной электропроводности от состава расплава в смеси $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$ при 720°C :
1 — при строгой аддитивности электропроводности; 2 — опытные данные

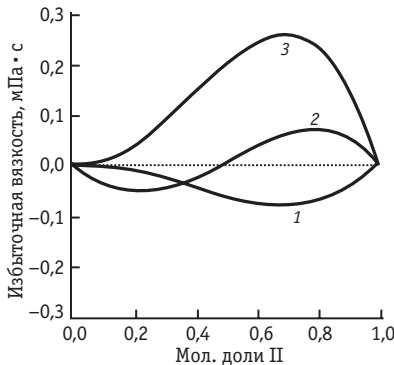
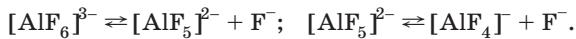


Рис. 5.9. Избыточная вязкость при 1100 K для систем I — II:
 $\text{KCl} - \text{KBF}_4$ (1), $\text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ (2),
 $\text{KBF}_4 - \text{K}_2\text{TiF}_6$ (3)

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. Различные виды немонотонных зависимостей вязкости от состава (рис. 5.9) интерпретировать значительно сложнее.

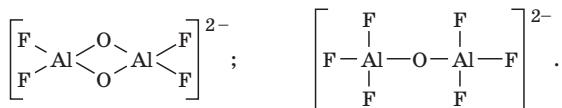
Чрезвычайно важным классом смешанных расплавов являются криолит-глиноземные, используемые в производстве алюминия. В промышленности обычно используют смесь криолита Na_3AlF_6 (или еще одного соединения — хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) с NaF или AlF_3 , характеризуя состав расплава так называемым криолитовым отношением R_C (молярное отношение $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$). Практическое значение в настоящее время имеют составы с криолитовым отношением около 2,5. Диссоциация в расплавах криолита сопровождается образованием ионов натрия и комплексных ионов $\text{AlF}_x^{(x-3)-}$:



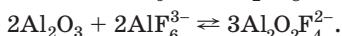
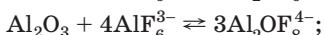
Существование алюминийфторидных анионов доказано методами рамановской спектроскопии и ЯМР. Как и для низкотемпературных расплавов на основе AlCl_3 и органических солей, равновесия для криолитных систем могут быть рассмотрены в

терминах льюисовской кислотности, показателем которой является отношение R_C .

Введение в криолит глинозема Al_2O_3 приводит к образованию оксифторидных комплексных анионов, в том числе мостиковых димеров следующего строения:



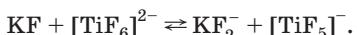
Расплавы с $R_C > 5$ обладают выраженным основными свойствами, с $R_C < 3$ — кислотными. В широкой области кислотностей в расплавах устойчива частица $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, в основных расплавах образуются также значительные количества анионов $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$, а в кислых — $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$. Наряду с упомянутыми реализуются и более сложные равновесия, например:



На основании имеющихся экспериментальных данных полагают, что растворение глинозема в криолитных расплавах происходит исключительно по механизму взаимодействия с алюминийфторидными анионами, а не путем диссоциации.

Аналогии с рассмотренной выше системой прослеживаются для трехкомпонентных расплавов, применяемых для осаждения боридов титана и карбидов молибдена и вольфрама, — в них вводят KF , оксидный компонент и какой-либо оксометаллат (реже — оксид переходного металла). Подробно исследованы равновесия в смешанных расплавах для получения диборида титана — смесях K_2TiF_6 с галогенидами и борфторидами калия.

Более простые закономерности комплексообразования известны для хлоридно-фторидных солевых расплавов, из которых осаждают тугоплавкие переходные и редкие металлы. Эвтектические смеси $\text{KF} + \text{KCl}$ и их аналоги с другими катионами хорошо растворяют комплексные соли, такие как K_2TiF_6 и Na_2NbF_7 , и соли оксоанионов — NaReO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 . При этом реализуются равновесия лигандного обмена, например:

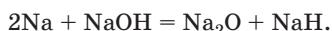


Роль фторидов не сводится только к снижению температуры плавления расплава; от состава смешаннолигандных фторидных комплексов существенно зависят реакционная способность ани-

онных частиц, а также их транспортные свойства. Коэффициенты диффузии комплексных ионов в хлоридных, фторидных и смешанных расплавах-растворителях эвтектического состава при температурах, на 20–30 °С превышающих температуру плавления, составляют примерно $(1\div 2) \cdot 10^{-9}$ м²/с, тогда как коэффициенты самодиффузии фоновых катионов в 3–4 раза выше. Коэффициенты диффузии ионов растворенного вещества оказываются при равных концентрации и температуре тем выше, чем меньше радиус фоновых ионов.

К недостаткам галогенидных расплавов относится высокая упругость пара — ею обусловлены, в частности, трудноконтролируемые изменения состава комплексных ионов при проведении длительного электролиза. Поэтому на практике часто идут на повышение температуры расплава на 100–150 градусов с целью его стабилизации и используют безгалогенидные расплавы — смеси оксометаллатов (вольфраматов, молибдатов, ванадатов) и оксидов. В них проводят нанесение гальванических покрытий из тугоплавких металлов и электросинтез тугоплавких высокопрочных соединений. Свойства этих систем во многом схожи со свойствами силикатных расплавов (т. е. определяются процессами полимеризации оксоанионов). Особенностью полиоксоанионов на основе переходных металлов является возможность их неполного электрохимического восстановления с образованием кристаллических твердых продуктов. Наиболее известным процессом такого типа является электросинтез нестехиометрических натрий-вольфрамовых бронз Na_xWO_3 — материалов с почти металлической проводимостью.

Чрезвычайно интересную группу систем на основе солевых и щелочных расплавов составляют растворы в них металлов. На примере системы Bi — расплав BiCl_3 установлено, что при низких концентрациях металла в расплаве возможно образование поликатионов $(\text{Bi})_n^{m+}$. При растворении около 1% (мас.) щелочного металла в расплаве его хлорида жидкость приобретает металлическую проводимость. На основании современных исследований магнитных свойств таких систем можно говорить о том, что в них образуются аналоги сольватированных электронов (см. раздел 4.7) — высокоподвижные электроны, степень делокализации которых увеличивается с ростом размера катиона. Во многих случаях растворение металла существенно изменяет цвет расплава. В щелочных расплавах протекают также реакции гидридообразования:



Физико-химическое исследование высокотемпературных расплавов представляет собой чрезвычайно сложную экспериментальную задачу, поэтому прогресс в понимании молекулярного строения этих систем долгое время был более медленным, чем в случае растворов электролитов. Мощный импульс развитию электрохимии расплавов придают в настоящее время исследования низкотемпературных ионных жидкостей: они позволяют применять не только электрохимические, но и самые разнообразные *in situ* спектроскопические методы. Получаемые при этом сведения способствуют детализации модельных представлений о строении ионных жидкостей, образуемых ими межфазных границ с металлами и о процессах, протекающих в таких системах. Это, в свою очередь, благотворно отражается и на исследованиях высокотемпературных расплавов.

Важным стимулирующим фактором развития электрохимии расплавов является ее тесная связь с масштабными электрометаллургическими производствами.

5.3. Свойства твердых электролитов

Проводимость неорганических солей (сульфидов свинца и серебра) была обнаружена впервые М. Фарадеем в 1838 г. Однако долгое время исследование этого явления происходило очень медленными темпами с периодическими всплесками интереса к конкретным группам материалов. Можно отметить, например, открытие транспорта ионов Na^+ через стекло (Е. Варбург, 1884 г.) и технологическое использование ионного транспорта в ZrO_2 , dopированном Y_2O_3 , для создания нового типа электрических ламп (В. Нернст, 1900 г.).

Значительно большее внимание к электрическим свойствам ионных кристаллов уделялось в физике твердого тела в связи с проблемами сегнето- и пьезоэлектрических материалов (А. Ф. Иоффе, И. В. Курчатов, Я. И. Френкель, А. К. Вальтер, Б. М. Вул, Г. Фрёлих, Г. Мотт и др.). Систематические исследования К. Тубандта по измерению электропроводности ионных кристаллов и изящные теоретические работы Я. И. Френкеля, В. Шоттки и К. Вагнера, как казалось на определенном этапе, полностью оформили картину в области электротранспортных явлений в твердых телах к середине XX в. Однако положение коренным образом изменилось в послевоенные годы в связи с разра-

боткой полярной теории (С. И. Пекар, Г. Фрёлих), а затем благодаря открытиям новых классов материалов с уникальными электрофизическими свойствами. Так, в конце 60-х годов взрывное развитие работ по твердым электролитам было инициировано обнаружением солей с чрезвычайно высокой ионной проводимостью при низких температурах, прежде всего RbAg_4I_5 (Дж. Брэдли и П. Грин, 1966 г.). Тогда же была обнаружена возможность практического использования твердого $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (Дж. Т. Каммер и др., 1966 г.) для создания натрий-серного аккумулятора. В начале 70-х годов был открыт еще один новый класс ионных проводников — полимер-солевые комплексы (П. Райт, 1973 г.), которые быстро нашли применение как материалы для новых типов источников тока (М. Арман и сотр., 1978 г.).

С учетом особенностей транспортных свойств твердые проводящие материалы можно разделить на три основные группы: материалы с ионной, электронной и смешанной проводимостью. При этом в зависимости от условий (в первую очередь температуры и давления газов, находящихся в равновесии с твердым электролитом) возможен переход одного и того же материала из одной группы в другую. Традиционно *твёрдыми электролитами* (ТЭ) считают материалы, для которых ионная составляющая проводимости не менее чем на пять-шесть порядков превышает электронную.

Многие ТЭ обнаруживают необычные оптические, магнитные и другие важные для практических приложений свойства и активно исследуются в физике полупроводников. В настоящем разделе рассматриваются в основном закономерности ионного транспорта, для которого прослеживаются аналогии с процессами переноса в растворах и расплавах электролитов.

Классификация, ориентированная на конкретные приложения, в большей степени учитывает особенности фазового состава и структуры и может быть представлена следующим образом:

- ТЭ с примесной разупорядоченностью;
- ТЭ со структурной разупорядоченностью;
- аморфные (стеклообразные) ТЭ;
- полимерные ТЭ и полимер-солевые комплексы;
- твердые кристаллосольваты;
- композиционные материалы.

Имеется много материалов, которые по тем или иным признакам могут быть отнесены к двум и даже трем из перечисленных выше групп. На практике широко используются композиционные материалы, содержащие фрагменты твердых электролитов разных типов.

Достаточно широко применяется также классификация по типу иона — носителя заряда, в рамках которой специально выделяют системы с протонной проводимостью. Наряду с твердыми кристаллосольватами к ним относятся также многие несольватированные кислые соли. Специфика ТЭ с протонной проводимостью обусловлена особым (туннельным) механизмом транспорта носителей заряда.

ТЭ всех типов могут существенно изменять свои свойства при одном и том же химическом и фазовом составе в зависимости от условий приготовления и микроструктуры образцов, причем чем сложнее химический состав материала, тем сильнее выражена эта зависимость. Электротранспортные свойства индивидуальных фаз можно надежно определять только в опытах с монокристаллическими образцами. Две важнейшие группы неидеальных материалов из твердых электролитов составляют керамики и пленки.

Керамики, получаемые в жестких условиях (прессованием и спеканием), представляют собой достаточно разупорядоченные поликристаллические материалы, в которых, как правило, имеют место сегрегация компонентов на границах зерен и значительные структурные отклонения от упорядоченной решетки в межзеренных областях, а также сильно выраженная пористость. Поэтому электрофизические свойства керамик не всегда воспроизводимы, особенно если транспорт заряда по границам зерен вносит значительный вклад в их электропроводность.

Пленки ТЭ, широко применяемые в современной электронной технике, получают управляемыми методами лучевого напыления и осаждения из паровой фазы на монокристаллических или текстурированных атомно-гладких подложках. Эпитаксиальные (повторяющие в той или иной степени структуру подложки) ультратонкие пленки по ряду свойств приближаются к монокристаллам. Микронные и более толстые пленки обычно обладают поликристалличностью, но границы зерен в них более упорядочены, чем в керамиках.

Общим для всех классов ТЭ методом исследования транспортных свойств является метод радиоактивных индикаторов, применяемый для определения коэффициентов самодиффузии ионов.

Впервые он был применен Г. Хевеши и В. Зайтом в 1929 г. для измерения коэффициентов диффузии ионов свинца в твердых $PbCl_2$ и PbI_2 . Наиболее распространены методика секционирования (снятия поперечных слоев протяженного образца) и методика ионного обмена с ионами в контактирующем с ТЭ растворе.

Электропроводность ТЭ измеряют, как правило, на переменном токе, учитывая специфику транспорта заряда на границах ТЭ и токоотводов. Наиболее надежные результаты дают измерения на разных частотах переменного тока, что позволяет выявить область частотной независимости проводимости. Обычно достоверные значения электропроводности получают экстраполяцией на бесконечную частоту.

Надежным прямым способом определения чисел переноса ионов в ТЭ является метод, разработанный К. Тубантом по аналогии с методом Гитторфа для растворов электролитов. В качестве примера можно привести опыты с α -модификацией AgI . Таблетки AgI цилиндрической формы зажимали между серебряным анодом и платиновым катодом (рис. 5.10). После пропускания тока проводилось взвешивание таблеток и электродов и сопоставление изменений массы с пропущенным зарядом, измеренным с помощью включенного в цепь кулонометра. В опытах с α - AgI было найдено, что масса серебряного анода уменьшается, масса катода увеличивается на такую же величину, а масса таблеток не изменяется. Отсюда следует, что α - AgI обладает чисто катионной проводимостью: число переноса катиона равно единице, а число переноса аниона — нулю (униполлярная проводимость). Аналогичный опыт с твердым $PbCl_2$ показал, что электролит имеет чисто анионную проводимость. Осложнения в методе Тубанта могут быть вызваны осаждением металла в виде тонких дендритов, которые, пронизывая таблетки, закорачивают электроды. Для предотвращения этого явления последовательно с изучаемым веществом можно включать в цепь таблетки из других, «защитных» материалов, через которые дендриты не проникают.

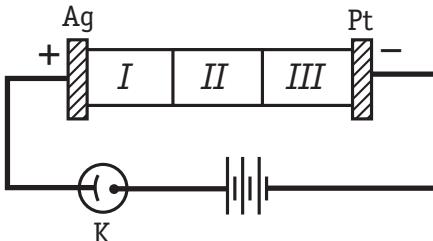


Рис. 5.10. Определение чисел переноса в твердых электролитах:

I, II, III — таблетки α - AgI ; K — кулонометр

A. Ионные кристаллы

В подробных исследованиях К. Тубанта были сопоставлены числа переноса для многих солей. Были обнаружены соли, обладающие чисто электронной проводимостью (при пропускании тока через такие вещества никаких изменений масс таблеток и электродов не происходило). Примеры экспериментально определенных чисел переноса в различных соединениях приведены в табл. 5.1.

Опыты показали, что ионная проводимость и числа переноса сильно зависят как от температуры, так и от чистоты исследуемого препарата, а также от условий его приготовления. Эти зависимости тем значительнее, чем ниже температура. Поэтому низкотемпературный участок кривой проводимости называется областью *несобственной проводимости*. При более высоких температурах проводимость при не слишком большом содержании примесей перестает зависеть от указанных факторов. Эта область температур называется областью *собственной проводимости*. Интервал температур, в котором осуществляется переход от примесной к собственной проводимости, зависит от степени чистоты электролита.

Впервые вопрос о причинах ионной проводимости твердых тел был рассмотрен Я. И. Френкелем (1926 г.). Он предположил,

Таблица 5.1. Числа переноса в твердых электролитах

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Число переноса		
		катиона	аниона	электрона
NaCl	400	1,00	0,00	—
	600	0,95	0,05	—
AgCl	20–350	1,00	—	—
α -AgI	150–400	1,00	—	—
BaCl ₂	400–700	—	1,00	—
PbCl ₂	200–450	—	1,00	—
CuCl	18	0,00	—	1,00
	110	0,03	—	0,97
	232	0,50	—	0,50
	300	0,98	—	0,02
	366	1,00	—	0,00

что вследствие тепловых флуктуаций ионы могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть нормальные положения в узлах решетки и перейти в междуузельные положения, а также чтобы перескочить из одного междуузлия в другое. Оставшиеся вакантными узлы решетки также совершают перескоки, поскольку соседние ионы могут занимать эти вакансии, освобождая узлы решетки. Число междуузельных ионов увеличивается с температурой. Оно тем выше, чем менее плотно упакована решетка кристалла, причем ионы малого размера легче переходят в междуузельные положения, чем большие ионы. Комбинация катионной вакансии и катиона в междуузлии называется *дефектом по Френкелю*, аналогичная комбинация анионной вакансии и аниона в междуузлии — *антифренкелевским дефектом*. В ходе перемещений междуузельные ионы и вакансии могут встречаться и рекомбинировать. При наложении на кристалл электрического поля перескоки в направлении поля происходят чаще, чем в обратном направлении, т. е. через кристалл протекает ток. Классическим примером соединения с дефектами по Френкелю может служить хлорид серебра. Сравнительно небольшие по размеру ионы серебра преимущественно переходят в междуузлия и обуславливают катионную проводимость кристаллов AgCl.

Дефекты по Френкелю — не единственный тип дефектов в ионных кристаллах. В. Шоттки (1935 г.) показал, что в реальном кристалле и в отсутствие междуузельных ионов 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 или на границы зерен. Процесс протекания тока в таком кристалле можно рассматривать как последовательный переход 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.

Зависимость количества дефектов в кристалле от температуры можно найти на основании термодинамических соображений, предполагая, что кристалл находится в тепловом равновесии. Так, если при образовании дефектов по Френкелю изменение

энергии Гиббса при перемещении одного иона из нормального узла в междуузлие обозначить через g_F , а общее число пар дефектов в кристалле — через n_F , то для термодинамического потенциала кристалла G можно записать выражение

$$G = n_F g_F - TS_{\text{конф}}, \quad (5.3.1)$$

где $S_{\text{конф}}$ — конфигурационная энтропия.

Если в решетке имеется N_0 нормальных узлов и N'_0 междуузлий, то число возможных способов удаления n_F ионов из нормальных узлов и распределения их по междуузлям (ω) равно:

$$\omega = \frac{N_0!}{n_F!(N_0-n_F)!} \frac{N'_0!}{n_F!(N'_0-n_F)!}, \quad (5.3.2)$$

а

$$S_{\text{конф}} = k \ln \left(\frac{N_0!}{n_F!(N_0-n_F)!} \frac{N'_0!}{n_F!(N'_0-n_F)!} \right), \quad (5.3.3)$$

где k — постоянная Больцмана.

Так как $1 \ll n_F \ll N_0, N'_0$, то, используя формулу Стирлинга $\ln x! \approx x \ln x - x$, имеем:

$$\frac{S_{\text{конф}}}{k} = N_0 \ln N_0 + N'_0 \ln N'_0 - 2n_F \ln n_F - (N_0 - n_F) \ln (N_0 - n_F) - (N'_0 - n_F) \ln (N'_0 - n_F). \quad (5.3.4)$$

Условие теплового равновесия, определяемое равенством $\left(\frac{\partial G}{\partial n_F} \right)_{p,T} = 0$, приводит к соотношению

$$\frac{g_F}{kT} = 2 \ln n_F - \ln (N_0 - n_F) - \ln (N'_0 - n_F) \quad (5.3.5)$$

или

$$n_F^2 = (N_0 - n_F)(N'_0 - n_F) \exp \left(-\frac{g_F}{kT} \right). \quad (5.3.6)$$

Из-за малости n_F по сравнению с N_0 и N'_0 можно записать:

$$n_F^2 = N_0 N'_0 \exp \left(-\frac{g_F}{kT} \right), \quad (5.3.7)$$

Аналогичным образом для числа дефектов по Шоттки n_S можно получить:

$$n_S = N_0 \exp \left(-\frac{g_S}{kT} \right), \quad (5.3.8)$$

где g_S — изменение энергии Гиббса при образовании пары дефектов по Шоттки.

Теория Френкеля — Шоттки, таким образом, позволяет получить количественные соотношения между проводимостью и концентрацией дефектов. Поэтому измерив проводимость ионного кристалла, 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} (одна вакансия на каждые 10000 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 0,1 См/м. Поскольку вакансию и междуузельные ионы заряжены, можно ожидать, что они будут взаимодействовать между собой так же, как ионы в растворах электролитов. Я. Н. Френкель впервые указал, что это взаимодействие можно описать теорией Дебая — Хюккеля. Взаимодействие дефектов ведет к снижению энталпии их образования и сказывается на величине проводимости ионных кристаллов.

Большую роль в способности солей проводить электрический ток по механизмам ионной проводимости играет плотность упаковки (тип кристаллической структуры), которая, в свою очередь, определяется соотношениями размеров ионов. Некоторые соли, склонные к аллотропии, демонстрируют изменение электропроводности на порядок при переходе от одной модификации к другой. Сравнительно простые решеточные модели могут быть построены для симметричных солей, значительно сложнее обстоит дело с солями, образованными полизарядными катионами и однозарядными анионами, структуры которых часто бывают слоистыми, и наряду с обычными междуузлями в них имеются протяженные «каналы» для переноса ионов. Обычно такие системы, как и еще более сложные трехкомпонентные соли, особенно склонны к структурной разупорядоченности, и описанные выше теоретические представления к ним не применимы.

Б. Примесные твердые электролиты

Изменения строения кристаллической решетки возникают при введении в состав соли посторонних веществ, в первую очередь солей другой стехиометрии и соединений поливалентных ионов. Например, при добавлении SrCl₂ к KCl часть ионов K⁺ в узлах решетки замещается ионами Sr²⁺. Так как Sr²⁺ несет более высокий положительный заряд, то для осуществления условия

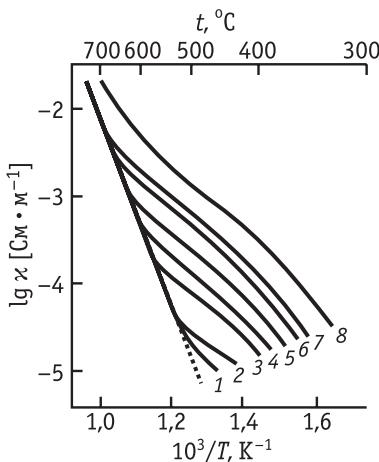


Рис. 5.11. Зависимость удельной электропроводности твердого хлорида калия от температуры:

1 — перекристаллизованный KCl ; 2 — KCl марки ч.д.а.; 3—8 — $\text{KCl} + x \cdot 10^{-5}$ мол. долей SrCl_2 (x равно: 3 — 1,2; 4 — 2,0; 5 — 3,5; 6 — 6,0; 7 — 9,0; 8 — 19,0)

при этом возникают тела с электронной проводимостью, вызванной квазивакансиями электронами и положительными дырками.

Особый класс ТЭ составляют оксидные примесные ТЭ. Наиболее изученной группой являются оксиды элементов III и IV подгрупп (ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2), стабилизированные добавками оксидов других металлов (например, CaO , Y_2O_3). Обычно это материалы со структурой флюорита, образующие твердые растворы переменного состава в широких интервалах концентраций добавки. Основным отличием от рассмотренного выше случая системы $\text{KCl} + \text{SrCl}_2$ является допирование катионами не повышенной (по сравнению с преобладающим катионом), а пониженней валентности. При температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ такие электролиты обладают довольно высокой проводимостью (порядка 1–10 См/м), причем для многих из них прямыми измерениями чисел переноса показано, что ток переносится в основном отрицательно заряженными ионами кислорода. Плотность допированных материалов оказывается при этом относительно невысокой, что свидетельствует о существовании в их структурах компенсирующих кислородных вакансий.

Проводимость оксидных примесных электролитов, связанная со структурной разупорядоченностью кислородной подрешетки в

электронейтральности в кристалле должно возникнуть соответствующее число катионных вакансий. Это приводит в некотором температурном интервале к значительному увеличению электропроводности, вызванному движением вакансий (рис. 5.11). При высоких температурах собственная концентрация вакансий в кристалле оказывается существенно больше, чем концентрация вакансий, «наведенных» присутствием посторонних ионов, поэтому в ней в основном реализуется собственная проводимость.

Условие электронейтральности ионного кристалла при образовании катионной или анионной вакансии может быть удовлетворено также при одновременном удалении или введении электронов. При

присутствии достаточно большого количества посторонних ионов, обычно проходит через максимум при содержании добавки в интервале 5–15% (мол.). Падение проводимости при большом содержании добавки вызвано образованием комплексов катионов добавки с кислородными анионами.

Проводимость этого класса электролитов зависит также от природы добавки. Во многих материалах одновременно с образованием вакансий происходит также и выход ионов в междуузлия, что проявляется в аномалиях плотности. Максимальная проводимость оказывается в общем случае тем выше, чем меньше радиус катиона добавки (рис. 5.12). 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 $0,91 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,09 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ (около 30 См/м при 1000°C).

На основе примесных электролитов сконструированы датчики для определения содержания кислорода и высокотемпературные топливные элементы. Для обоих этих важнейших электрохимических приложений необходимы материалы не только с преобладающей ионной проводимостью, но и с высокими скоростями обмена между кислородом в газовой и твердой фазах. Обычно обмен лимитируется переносом ионов в твердой фазе. Эффективные коэффициенты диффузии кислорода при комнатной температуре составляют, как правило, не более $10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, поэтому все устройства на основе оксидных ТЭ являются высокотемпературными.

B. Суперионики

Рассмотренные выше представления физики твердого тела 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 со-

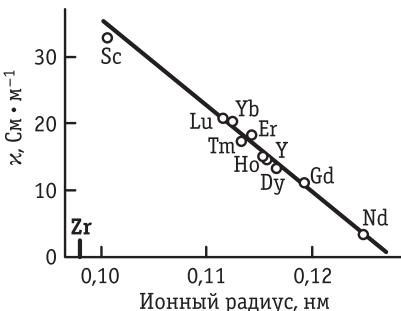


Рис. 5.12. Зависимость удельной электропроводности твердого электролита состава $0,91 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,09 \text{ M}_2\text{O}_3$ от ионного радиуса катиона редкоземельного металла при температуре 1000°C

единений, обладающих высокой ионной проводимостью при слегка повышенных и даже комнатных температурах. Эти ТЭ называют *супериониками* или (иногда) *ионными сверхпроводниками* (последнее, однако, не корректно). Большую группу подобных ТЭ составляют: $\alpha\text{-AgI}$ и соединения на его основе типа $M\text{Ag}_4\text{I}_5$, где $M = \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$; 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 пиридинием — $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}) \cdot \text{Ag}_4\text{I}_5$ и др. Высокой ионной проводимостью обладают Ag_3SI , Ag_3SBr , RbAg_4I_5 , $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_{7}\text{Cl}_{13}$, $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$, $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$, $\alpha\text{-Ag}_{1,14}\text{Cu}_{0,86}\text{HgI}_4$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{WO}_4$ и др. Удельные электропроводности супериоников (табл. 5.2) близки к известным для концентрированных растворов электролитов и ионных расплавов при тех же температурах. Именно для указанных систем с преимущественно катионной проводимостью удалось развить представления о роли структурной разупорядоченности, поскольку характер последней оказалось несколько проще смоделировать, чем для оксидных (также структурно разупорядоченных) ТЭ с проводимостью по ионам кислорода.

Так, в структуре наиболее изученного материала этого типа $\alpha\text{-AgI}$ (Л. Штрек, 1934 г.) ионы I^- образуют плотноупакованную объемноцентрированную кубическую решетку, в пустотах которой размещаются ионы Ag^+ . На каждый ион Ag^+ приходится 21 практически эквивалентное место. Таким образом, число катионных вакансий в решетке значительно больше числа катионов. Подобная разупорядоченность 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^- .

В разупорядоченных кристаллах проводящие катионы не локализованы в определенных местах решетки, а непрерывно перемещаются между вакантными пустотами. Катионная подрешетка таких кристаллов находится в квазижидком состоянии, а понятия вакансии и междуузлия нивелируются; число вакансий

Таблица 5.2. Удельная электропроводность κ некоторых супериоников при комнатной температуре

Электролит	κ , См/м	Электролит	κ , См/м
RbAg_4I_5	27	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot \text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$	40
KAg_4I_5	21	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}) \cdot \text{Ag}_8\text{I}_9$	40

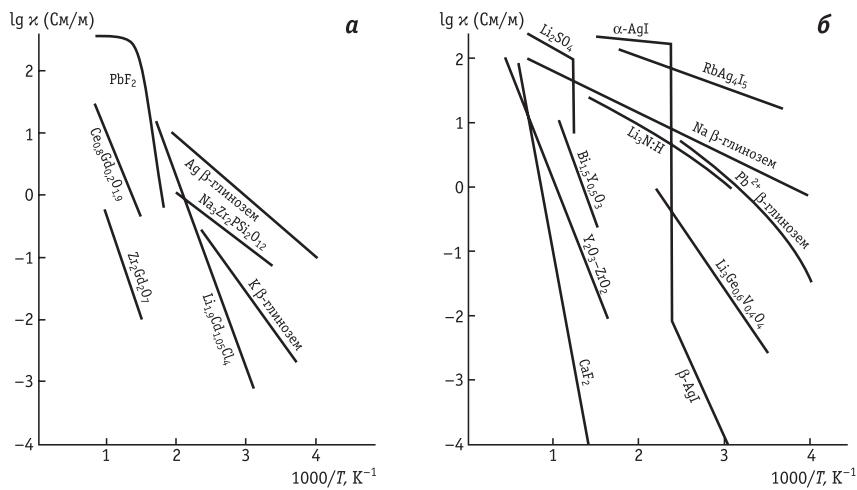


Рис. 5.13. Температурные зависимости проводимости κ наиболее широко применявшихся твердых электролитов

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 ТЭ с переходом их в состояние суперионников (рис. 5.13) можно рассматривать как следствие плавления катионной подрешетки. Часто (но не всегда) плавление катионной подрешетки сопровождается фазовым переходом. Таким образом, многие суперионники 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 ТЭ возможно даже уменьшение проводимости (например, для $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-CuBr}$).

К суперионникам относятся и соединения типа β -глинозема $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 5 \div 11$) с проводимостью по ионам натрия. В их гексагональной слоистой кристаллической решетке ионный транспорт осуществляется вдоль плоскостей, в которых локализованы ионы натрия и кислорода, благодаря тому, что занята лишь треть позиций, доступных катионам. Параллельные плоскости окружены шпинелеподобными оксидно-алюминиевыми фрагментами. Электропроводность β -глинозема (~1 См/м при

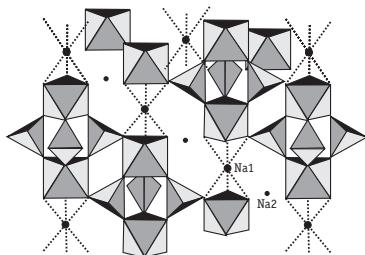


Рис. 5.14. Структура кристаллов насикона. Темными точками показаны характерные положения катионов Na^+ в промежутках между кислородными полизэдрами

273 К) может быть повышена путем допирования различными катионами, а также при возникновении небольших смещений катионов натрия относительно плоскости, в которой находятся связанные с ними атомы кислорода (β' -глиноzem). При всех этих модификациях сохраняется двумерный характер проводимости.

Среди материалов с трехмерной проводимостью, обусловленной наличием каналов ионного транспорта в кристаллической решетке, следуя

дует выделить насикон (*nasicon* — сокращение от *Na-superionic conductor*), открытый Дж. Гуденафом и др. в 1976 г. Насикон (рис. 5.14) представляет собой твердый раствор $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ с общей формулой $\text{Na}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ ($0 < x < 1$; число x характеризует количество катионов в положениях $\text{Na}2$) (см. рис. 5.14).

Синтезирован и литиевый аналог насикона — лисикон (*liscicon*), который представляет собой твердый раствор на основе стехиометрических фаз, таких как $\gamma\text{-Li}_2\text{ZnGeO}_4$ или $\gamma\text{-Li}_3(\text{P},\text{As},\text{V})\text{O}_4$. Междуузельные ионы Li^+ в этом материале появляются вследствие реакций алиovalентного (гетеровалентного) замещения цинка на литий в $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ или фосфора на кремний и литий в Li_3PO_4 и образования $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ ($0,3 < x < 0,8$) или $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4$ ($0 < x < 0,4$). Наивысшей проводимостью по ионам лития обладает Н-допированный Li_3N , который можно рассматривать как вакансационный проводник состава $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{N}$ со слоистой структурой.

Важной количественной характеристикой ТЭ служит зависимость проводимости κ от температуры. Для супериоников проводимость не столь сильно возрастает с повышением температуры, как для классических ионных кристаллов, т. е. энергия активации проводимости для высокопроводящих электролитов существенно ниже. На рис. 5.13 для сравнения показаны также данные для других классов ТЭ. Характерная особенность супериоников — ограниченный интервал температур их существования. Ограничение со стороны высоких температур вызвано плавлением ТЭ или их разложением. На рис. 5.13, б видно также типичное для многих ТЭ резкое изменение проводимости по дос-

тижении характерной для каждого соединения или твердого раствора температуры — его причиной является структурный фазовый переход. Например, для AgI на участке резкого изменения χ наблюдается переход от вюрцитной структуры $\beta\text{-AgI}$ к плотноупакованной объемноцентрированной кубической решетке $\alpha\text{-AgI}$. Иногда резкое снижение χ происходит при очень низких температурах. Так, для KAg_4I_5 такое явление наблюдается при -136°C , а для $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ — при -155°C . Резкое снижение проводимости сопровождается также резким изменением сжимаемости, коэффициента поглощения ультразвука, скачками теплоемкости и других свойств.

Коэффициенты диффузии проводящих ионов в супериониках ($10^{-9}\text{--}10^{-10}\text{ m}^2/\text{с}$) 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. Как уже отмечалось выше, суперионики обладают униполярной (чаще всего 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. Кроме упомянутых выше синтезированы ТЭ с катионной проводимостью по ионам Cu^+ , Tl^+ , K^+ , а также с анионной проводимостью по ионам фтора и кислорода. В принципе к суперионикам можно условно отнести и некоторые протонные ТЭ со структурой перовскита, пирохлора и др. (например, протонированные $\text{CaZr}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{3-y}$, $\text{SrCe}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_{3-y}$), хотя по физическим механизмам переноса они существенно отличаются от перечисленных выше материалов. То же относится и к рассмотренным ниже кристаллосольватам.

Необходимо отметить, что для многих ТЭ наблюдается еще один тип индуцированных температурой фазовых переходов, не сопровождающийся скачкообразным изменением проводимости, когда при неизменной концентрации носителей изменяются условия их транспорта. Это проявляется в изменении энергии активации проводимости и появлении на аррениусовой зависимости проводимости от температуры участков с разными наклонами.

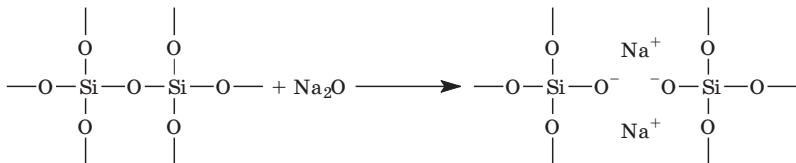
Суперионики привлекают к себе в настоящее время особое внимание в связи с возможностями их широкого практического применения для создания новых типов источников тока, электрохимических датчиков и преобразователей, сверхъемких конденсаторов и т. п.

Г. Аморфные твердые электролиты

Аморфные, или стеклообразные, неорганические материалы содержат множество разнообразных структурных элементов, соотношение которых в образце сильно зависит не только от химического состава, но и от скорости охлаждения расплава при стекловании. Дальний порядок в расположении атомов в аморфных телах отсутствует, но ближний порядок (число ближайших соседей и расстояние до них для каждого вида атомов) выражен достаточно отчетливо. Структурно, как уже отмечалось в разделе 5.1, стекла близки к расплавам.

Стеклются, вообще говоря, не все материалы. Наиболее склонны к стеклованию (т. е. длительному пребыванию в неравновесном состоянии) многокомпонентные системы, в которых компоненты структурно отличаются друг от друга в значительной степени, что затрудняет кристаллизацию.

Свойствами ТЭ обладают многие аморфные оксиды неметаллов (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5), в которых растворены модифицирующие оксиды металлов (чаще всего — Na_2O или Ag_2O). Двумерная (сеточная) модель натриевого стекла изображена на рис. 5.15. Вводимый при добавлении Na_2O избыточный кислород занимает места в сетке так, что часть кислорода оказывается связанный только с одним атомом Si. Такой мостиковый кислород можно рассматривать как ионы O^- , с которыми расположенные в полостях сетки ионы Na^+ связываются электростатически. Это можно условно представить следующей схемой:



Механизм ионного транспорта в щелочно-силикатном стекле в принципе может быть развит по аналогии с моделью Френкеля с учетом двух типов ионных переходов (Р. Шарль, Р. Хаггинс). Первый из них представляет собой поворот диполя O^-Na^+ путем перескока катиона между позициями вблизи одного и того же мостикового кислорода. Этот переход не приводит, однако, к направленному движению ионов натрия. Второй тип движения ионов — двухэтапное перемещение катионов натрия: сначала один такой ион смешается из позиции вблизи немостикового кислорода на свободное место около другого немостикового кислорода,

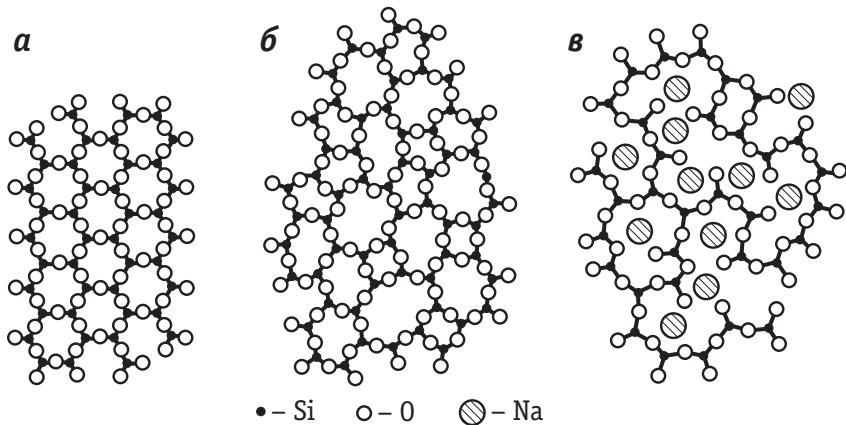


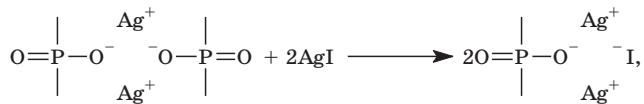
Рис. 5.15. Двумерные модели строения кристаллического (а) и стеклообразного (б) оксида кремния и натриевого стекла (в)

а затем другой катион занимает освободившееся место. Избыточный катион от второго немостикового кислорода, соответственно, перескакивает на соседние свободные позиции.

Существуют модели, предполагающие наличие в стеклах малых кристаллических зон, разделенных зонами с большей неупорядоченностью. В рамках таких моделей также рассматриваются вакансационный или междуузельный механизмы ионного транспорта.

В качестве аморфных ТЭ могут выступать композиции на основе сульфидов, сульфатов, молибдатов, галогенидов и других солей с добавками соответствующих аморфизаторов (например, P₂S₅ или B₂S₃, модифицированных Ag₂S или Li₂S).

Часто в аморфную матрицу добавляют ионные соли (особенно галогениды и сульфаты), что приводит к значительному росту ионной проводимости. Например, при растворении иодида серебра в фосфате серебра происходит реакция



сопровождающаяся образованием систем с облегченным катионным транспортом, который обусловлен модификацией ионного окружения.

Таким образом, композиционные аморфные ТЭ в принципе состоят из трех компонентов с определенными функциями: один из них образует сеточную структуру, второй модифицирует (и стабилизирует) ее, а третий обеспечивает источник подвижных ионов. Оптимизация свойств аморфных ТЭ этой группы основана на варьировании пропорции компонентов и, как правило, производится эмпирически.

5.4. Подходы к теоретическому описанию процессов переноса в ионных твердых электролитах

Количественная теория проводимости суперионников находится в стадии разработки. Теория фазовых переходов, приводящих к образованию высокопроводящих структур, была предложена в работах Б. Хьюбермана (1974 г.) и Ю. Я. Гуревича (1975 г.) и ориентирована на «нефренкелевские» системы с не слишком малым числом дефектов. Согласно этой теории, схема образования проводящей фазы может быть представлена следующим образом. Кристалл содержит два типа катионных позиций — нормальные и междуузельные. При температуре 0 К нормальные места полностью заселены, а междуузельные — полностью свободны. Анионная подрешетка предполагается жесткой, т. е. не претерпевающей изменений с ростом температуры, при котором катионы переходят в междуузлия и образуют дефекты по Френкелю. В некоторых условиях в результате взаимодействия между пустыми нормальными узлами и междуузельными ионами происходит чрезвычайно резкий рост числа дефектов, что приводит к появлению качественно нового состояния (его иногда называют «сверхпроводящим»). Если число разупорядоченных ионов равно n_F и энергия взаимодействия пропорциональна $n_F(n_F - 1) \approx n_F^2$, то выражение для энергии Гиббса рассматриваемого кристалла имеет вид:

$$G = n_F g_F - \frac{1}{2} \frac{Ln_F^2}{N_0} - TS_{\text{конф}}, \quad (5.4.1)$$

где все обозначения аналогичны использованным при записи уравнений (5.3.1), (5.3.2), а $L > 0$ — константа, зависящая от природы кристалла.

При $L = 0$, т. е. при отсутствии взаимодействий междуузельных ионов и вакансий, уравнение (5.4.1) переходит в уравнение Френкеля (5.3.1).

После подстановки соотношения (5.3.3) для конфигурационной энтропии в (5.4.1), преобразования и дифференцирования G

по концентрации дефектов можно получить, приравняв производную нулю:

$$1 - x = \gamma \exp\left(\frac{h_F - Lx}{kT}\right), \quad (5.4.2)$$

где $x = n_F/N$ — атомная доля разупорядоченных катионов; h_F — энталпия образования дефекта по Френкелю; $\gamma = \left(\frac{N'_0}{N_0}\right) \prod_j \left(\frac{v_j}{v_j^*}\right)$; v_j — нормальные колебательные частоты ионов в кристалле; v_j^* — частоты, возмущенные присутствием дефектов.

Обычно уравнение (5.4.2) имеет единственное решение, т. е. минимуму G отвечает строго определенное значение x . Однако при достаточно высоких L уравнение (5.4.2) допускает три решения (x_1, x_2, x_3), причем наибольший и наименьший корни (x_1 и x_3) соответствуют минимуму G , а средний (x_2) — максимуму свободной энергии. Равновесное состояние кристалла отвечает абсолютному минимуму $G(x)$. Если $G(x_1) = G(x_3)$, то допустимы оба состояния, и возможен фазовый переход, в результате которого концентрация френкелевских дефектов скачком возрастает от x_1 до x_3 . При этом и происходит переход в суперионное состояние. Теория позволяет рассчитать температуру такого перехода как функцию параметров L, h_F и γ . Недостатки теории состоят в некоторой произвольности исходного выражения для энергии взаимодействия, в котором, например, не учитывается реорганизация анионной подрешетки.

Вакансии и междуузельные ионы находятся в кристалле в состоянии хаотического блуждания (оно отличается от перемещений молекул в газовой фазе тем, что расстояние перескока между соседними эквивалентными позициями фиксировано и зависит от структуры решетки). Поэтому для описания диффузии в кристалле используют теорию вероятности. Поскольку наличие дефектов определяет способность ионных кристаллов проводить электрический ток, должна существовать связь между коэффициентом диффузии ионов D_i и их подвижностью в электрическом поле по аналогии с уравнением Нернста — Эйнштейна для растворов электролитов [уравнение (4.2.13)]. Однако измеренная экспериментально проводимость оказывается обычно выше, чем рассчитанная из коэффициентов диффузии ионов проводимости. Для объяснения этой аномалии была предложена теория корреляций (Дж. Бардин, К. Херринг). В рамках этой теории предпола-

гается, что при радиоизотопном измерении D_i меченный ион не может начать движение до тех пор, пока к нему не подойдет вакансия. Поскольку подходы вакансий с той или иной стороны равновероятны, направление первого скачка меченого иона действительно случайно, но затем ситуация изменяется, так как рядом с ионом уже имеется одна вакансия. Вероятность того, что к иону при этом подойдет еще одна вакансия и он обменяется с ней местами, очевидно, меньше, чем вероятность обратного обмена с первой вакансией. В результате направления последовательных перемещений иона не являются независимыми (они скоррелированы), и кондуктометрический $D_{i\text{ конд}}$ (вычисленный по уравнению Нернста — Эйнштейна из электропроводности) отличается от измеренного непосредственно D_i . Отношение $D_i/D_{i\text{ конд}}$ называется *коэффициентом корреляции* и зависит от типа кристаллической решетки. Если ионы движутся преимущественно по междуузлиям и число свободных междуузлий значительно больше, чем занятых, то корреляция отсутствует и $D_i = D_{i\text{ конд}}$.

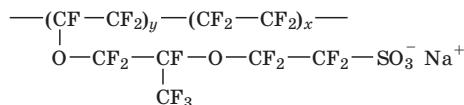
Уравнение Нернста — Эйнштейна не выполняется и в супериониках, к которым из-за большого числа вакансий (намного превышающего концентрацию ионов проводимости) модель Бардина — Херринга неприменима. Предполагается, что в супериониках происходит кооперативное движение ионов. В цепочечной модели И. Иокоты (одномерное движение) меченный ион выбивает соседний ион, перемещая его на следующее место цепи, и это движение последовательно передается n ионам. В результате вклад одного иона в диффузию сопряжен с вкладами n ионов в электропроводность. Подобный механизм трансляционных скачков может быть реализован и в трехмерных системах, если имеет место кластеризация катионных позиций. В других моделях учитывается наличие в структуре твердых электролитов линейных или зигзагообразных туннелей, образуемых анионными полизэдрами (В. Флайгер, Р. Хаггинс). Имеются и представления, согласно которым перенос ионов рассматривается по аналогии с переносом электронов в металлах (М. Райс, В. Роз).

5.5. Твердые электролиты — аналоги жидких растворов

В этом разделе рассмотрены сравнительно новые типы многокомпонентных ТЭ, в которых по ряду признаков одному из твердых компонентов можно приписать функцию растворителя. Многие свойства таких систем сближают их с обычными жидкими растворами не слишком малой концентрации.

A. Твердые полимерные электролиты

Впервые возможность аналогии между состояниями ионов в жидких и твердых растворах была продемонстрирована на примере полимерных электролитов — ионообменников. Они широко применяются в электрохимических системах, но в основном не как электролиты, а как мембранны. Наиболее широкое применение находит катионообменный материал нафцион — фторированный полимер, содержащий сульфогруппы:



Полимерные анионо- и катионообменники используются и в модельных исследованиях сольватации ионов, так как на их основе возможна фиксация ионов с равновесными и частично нарушенными сольватными оболочками в отсутствие молекул свободного жидкого растворителя. Функция полимера в таких системах является двойкой — он выступает и как противоион, и как сольватирующий агент. На рис. 5.16 приведены ИК-спектры частично гидратированного катиона натрия (две молекулы воды), связанных с разными полианионами. Состояние воды в гидратной оболочке (полосы в области 2800–2900 см⁻¹) мало зависит от природы полимера, тогда как полоса в области 3300–3500 см⁻¹ чувствительна к изменению связывающего анионного фрагмента.

В настоящее время гораздо чаще твердыми полимерными электролитами (ТПЭ) называют другой новый класс конденсированных ионных систем — полимер-солевые комплексы. Этот класс ТПЭ привлекает особое внимание также в связи с разработкой аккумуляторов и топливных элементов. Из-за более низкой жесткости и определенной пластичности ТПЭ аналоги жидких растворов имеют конструкционные преимущества перед другими типами ТЭ. Они существенно отличаются от неорганических ТЭ по структуре и по ме-

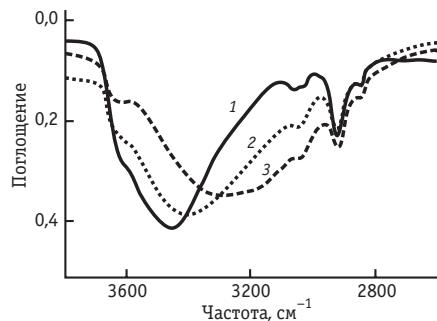


Рис. 5.16. ИК-спектры дигидратов натриевых солей полистиролсульфоновой (1), полистиролсelenовой (2) и полистиролфосфоновой (3) кислот

ханизмам ионного транспорта. Скорость последнего в ТПЭ определяется наряду с другими факторами локальной (сегментальной) подвижностью полимерной цепи в непосредственной близости от иона. Это обстоятельство особенно сближает ТПЭ с жидкими растворами полиэлектролитов (полимер выступает не только в роли твердого растворителя) и определяет главный принцип при поиске новых полимерных электролитов с заданными свойствами.

С химической точки зрения ТПЭ можно рассматривать как комплексы класса «гость — хозяин». Такие комплексы состоят из координирующего полимера (полимер-хозяин), чаще всего полиэфира, в котором растворена соль, например LiClO_4 . Высокой растворимостью в полимерах обладают соли органических анионов с выраженной делокализацией заряда. Такие анионы, например $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]\text{N}^-$, устойчивы к окислению в широком интервале потенциалов.

Существенно, что как анионы, так и катионы растворенной соли в ТПЭ могут быть подвижными. В этом проявляется отличие от растворов полиэлектролитов, которые содержат зарженные группы (основные или кислотные), ковалентно связанные с полимерной цепью.

Полиэтиленоксид (ПЭО) и полииаминоэтилен наиболее детально изучены в качестве полимера-хозяина и служат прототипами большинства более сложных ТПЭ. Методами ИК- и рамановской спектроскопии, а также рентгеновской дифрактометрии было показано, что кристаллический ПЭО имеет расширенную спиралеобразную структуру. Сольватация катионов молекулами ПЭО и его аналогов осуществляется путем связывания катиона с двумя атомами кислорода (при этом образуются хелатные кольца). ТПЭ устойчивы при комнатной и более высоких температурах (например, для ПЭО при молекулярной массе до 20000 $T_{\text{пл}}$ составляет 65 °C).

Для приготовления полимер-солевого комплекса обычно растворяют сухой полимер и сухую соль в неводном растворителе в атмосфере инертного газа, а затем удаляют растворитель под вакуумом, часто при нагревании. Пропорцию полимер:соль выбирают такой, чтобы продукт не содержал избытка соли.

Полимер-солевые комплексы имеют кристаллическую структуру и определенную стехиометрию. В частности, для ПЭО известны составы с 1, 3 и 6 мономерными фрагментами на одну молекулу соли. Типичная кристаллическая структура полимер-солевого комплекса изображена на рис. 5.17. Одновременно со сте-

хиометрическими соединениями ТПЭ могут также содержать исходный (не связанный в комплекс) кристаллический полимер и (или) аморфную фазу. Полимерные электролиты характеризуют с помощью фазовых диаграмм, которые, однако, не столь однозначны, как для неорганических систем переменного состава.

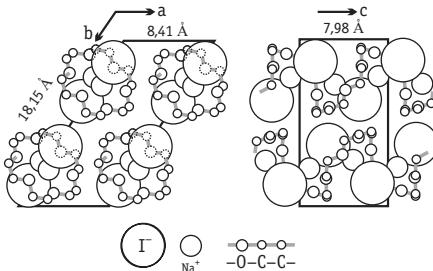


Рис. 5.17. Кристаллическая структура ТПЭ NaI · (ПЭО)₃

Факторы, определяющие образование полимер-солевых комплексов, могут быть выяснены при сопоставлении энергии взаимодействия полимер—соль с энергией решетки. Растворение соли в твердом растворителе (как и в жидком) должно сопровождаться уменьшением свободной энергии Гиббса системы при постоянных температуре и давлении. Изменения энтропии (которая снижается в результате уменьшения числа степеней свободы при связывании цепей полимера) меньше, чем изменения энталпий индивидуальных систем. Поэтому при ответе на вопрос о том, почему соль растворяется в полимере, необходимо в первую очередь рассмотреть: энталпию решетки соли; энталпию образования мест в полимере, подходящих для размещения катионов и анионов соли; энталпию сольватации катионов соответствующими анионами полимера (например, связывания с атомами кислорода эфирных групп); энталпию электростатического взаимодействия между растворенными ионами. Из-за более низ-

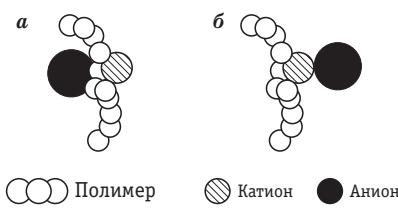


Рис. 5.18. Сольватно-разделенные (а) и сольватно-неразделенные (б) ионные пары в ТПЭ

кой диэлектрической проницаемости анион-катионное взаимодействие в полимерном растворителе выражено сильнее, чем в воде, и может приводить к образованию ионных пар и кластеров (рис. 5.18)¹.

Можно ожидать, что образование мест для ионов требует меньших затрат энергии, чем

¹ Анионы незначительно сольватируются полимерными цепями (как и апротонными растворителями) и стабилизируются в полимере благодаря взаимодействию с катионами, поэтому энергия сольватации соли в полимере зависит в основном от энергии связи между группами полимерной цепи и катионами соли.

разрушение решетки соли. Поэтому важным фактором, определяющим растворимость соли в полимере, становится, наряду с энергией решетки соли, также сольватирующая способность полимера по отношению к катионам. Очевидно также, что из-за слабой сольватации анионов более высокой растворимостью в полимере должны обладать соли с многоатомными однозарядными анионами, такими, например, как ClO_4^- , CF_3SO_2^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, BPh_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SCN^- . Соли сmonoатомными анионами большого размера (I^- и Br^-) также растворимы, поскольку энталпии решетки иодидов и бромидов меньше, чем солей с малыми анионами, тогда как фториды оказываются нерастворимыми. Для многих указанных анионов растворимы в полимерах только литиевые соли, но известны немногочисленные примеры растворимости натриевых солей.

Энергии решетки солей, содержащих полизарядные катионы, например $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ или $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, значительно больше, чем для соответствующих солей с однозарядными катионами. Однако из-за значительной энергии взаимодействия полизарядный катион — полимер такие соли тоже оказываются растворимыми в полимерах. Разумеется, все это справедливо только при условии доступности атомов полимера, обладающих сольватирующей способностью, для катионов. Таким образом, существуют определенные ограничения, накладываемые на структуру полимерных цепей.

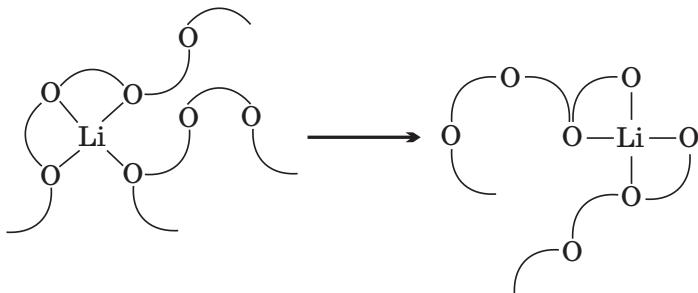
Прямые доказательства катионной сольватации в полимерных электролитах получены с помощью ИК- и рамановской спектроскопии. Различные дифракционные методы предоставляют более точную и детализированную информацию о структуре материалов, в том числе о координационном окружении ионов в кристаллической фазе. Одновременно спектральные методы приводят к выводу о сильной ассоциации катионов и анионов в полимерных электролитах (см. рис. 5.18).

Кристаллические полимер-солевые комплексы обладают при фиксированной температуре более низкой проводимостью по сравнению с аморфными комплексами и растворами полиэлектролитов. Проводимость аморфных полимер-солевых комплексов \propto в достаточно широком интервале температур более точно, чем простым уравнением Аррениуса, описывается уравнением (4.8.1) или аналогичным феноменологическим уравнением Фогеля — Таммана — Фульчера

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T^{**}}\right), \quad (5.5.1)$$

в котором параметр T^{**} имеет смысл температуры стеклования. Она увеличивается с ростом концентрации соли и может быть с высокой точностью определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Параметр B является эмпирическим.

Применительно к ТПЭ уравнения такого вида могут быть получены на основе предположения о том, что ионы переносятся в результате случайных движений коротких полимерных сегментов и что ионный транспорт определяется микроскопической вязкостью этих сегментов. Следующая схема иллюстрирует транспорт катиона, осуществляемый в результате сегментальных движений полимерной цепи:



Поправки к уравнениям (4.8.1) и (5.5.1) в широких температурных интервалах необходимы для учета дополнительной диссоциации из-за снижения сольватирующей способности полимеров с ростом температуры.

Наличие катион-анионных взаимодействий в ТПЭ приводит к тому, что зависимость проводимости от концентрации соли проходит через максимум (рис. 5.19, а). При низких концентрациях соли ($< 10^{-3}$ моль/л) в составе ТПЭ преобладают свободные ионы. Однако при повышении концентрации до 10^{-2} моль/л существенно увеличивается число анион-катионных пар. При еще более высоких концентрациях образуются ионные тройники, которые являются заряженными частицами, т. е. могут участвовать в процессах ионного транспорта в электрическом поле. Таким образом, ионная ассоциация в ТПЭ происходит так же, как и в жидких электролитах, для которых наблюдать многоступенчатую ассоциацию удается в основном в неводных средах с низкой диэлектрической проницаемостью, и концентрационная зависи-

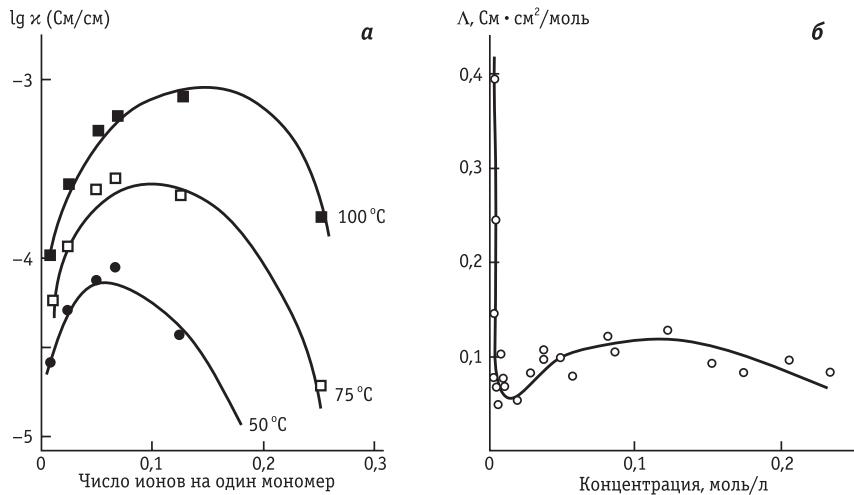


Рис. 5.19. Зависимости проводимости κ (а) и эквивалентной электропроводности (б) ТПЭ $[\text{LiClO}_4 \cdot \text{ПЭО}]$ от концентрации. Температура указана возле кривых

мость эквивалентной электропроводности может обнаруживать несколько экстремумов (рис. 5.19, б).

Введение в полимер-солевой комплекс сравнительно небольших молекул, например пропиленкарбоната, может приводить к значительному улучшению проводимости полимерных электролитов. Малые молекулы пластифицируют материал и облегчают сегментальные движения цепей полимера-хозяина, тем самым они ослабляют и катион-анионные взаимодействия. Это дает самостоятельную стратегию оптимизации ТПЭ¹.

Поведение протонов в полимерных электролитах существенно отличается от поведения более крупных ионов вследствие тенденции к ковалентному связыванию. Наиболее интересные протонированные комплексы — так называемые «ормосилы» (модифицированные органическими молекулами силоксаны). Они обладают высокой проводимостью при комнатной температуре, а также хорошей химической и термической стабильностью.

Для определения чисел переноса в ТПЭ наряду с постояннотоковой резистометрией используются также различные косвенные методы: метод Тубандта — Гитторфа, метод радиоактивных индикаторов, спектроскопия ЯМР, метод электрохимических

¹ Системы с добавками низкомолекулярных пластификаторов можно рассматривать скорее как жидкие растворы электролитов, иммобилизованные в полимерной матрице.

концентрационных ячеек. Типичные числа переноса для катионов в комплексах на основе ПЭО приведены ниже:

Соль	LiCF_3SO_3	LiClO_4	LiPF_6	NaI
t_+	0,4–0,5	0,2–0,3	0,3	0,3–0,4

Видно, что в действительности анионы вносят значительный вклад в проводимость ТПЭ.

Теоретические подходы к описанию электропроводности ТПЭ основаны на моделях, рассматривающих свободный объем в этом типе электролитов (*модель свободного объема*). При этом активационный барьер диффузии определяется энергией перескока в этот объем. Другая группа моделей учитывает изменение энтропии при перестройке полимерной цепи (*модель конфигурационной энтропии*). Такие модели, позволяющие объяснить зависимости проводимости от температуры и от концентрации соли в ТПЭ (при дополнительном учете температурной зависимости степени диссоциации), являются более совершенными, чем упомянутые выше эмпирические подходы к феноменологическому описанию сложных систем. Они, однако, не обеспечивают детального учета микроскопических факторов, выявление роли которых составляет задачу физических методов исследования ТПЭ.

Б. Кристаллосольваты

Ближайшими аналогами жидких растворов низкомолекулярных веществ являются кристаллосольваты, которые по характерным величинам электропроводности можно разделить на три группы:

- твердые гидраты кислот, аналоги концентрированных кислых растворов — протонные ТЭ с высокой электропроводностью;
- твердые гидраты солей;
- неводные сольваты.

Структурно-однородные твердые фазы образуют только конгруэнтно-плавящиеся сольваты. В отсутствие конгруэнтности в широком интервале температур (десятки градусов ниже точки плавления) материал является гетерогенным и включает микрообласти несольвированной соли или, наоборот, жидкости. В последнем случае именно жидкие фрагменты, существование которых доказано методом ЭПР, вносят основной вклад в ионный транспорт.

Наибольшее распространение получили кристаллогидраты кислот. Один из лучших протонных ТЭ этого класса — гидрат ге-

терополикислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (17 См/м при 25 °C). Другие гетерополикислоты, сокристаллизующиеся с 20–35 молекулами воды, обладают близкой проводимостью. Для более простых молекул кислых солей конгруэнтное плавление оказывается возможным при значительно меньших молярных содержаниях воды. Примерами могут служить $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и другие аналогичные соединения оксокатионов. Широкое распространение как твердый электролит для водородных топливных элементов и сенсорных устройств получил кислый фосфат циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В области комнатных температур проводимости таких кислых гидратов лежат в интервале 0,01–10 См/м. Достаточно высокие проводимости сохраняются и в интервале температур шириной до 100 °C ниже $T_{\text{пл}}$, а иногда и в более широком (рис. 5.20). Это оказывается возможным благодаря

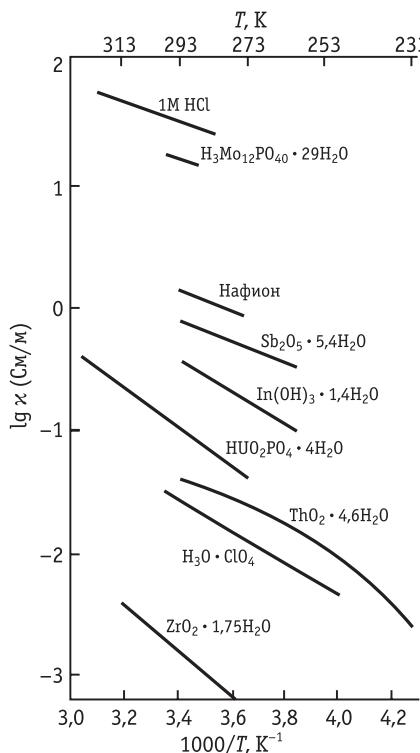


Рис. 5.20. Зависимости проводимости σ некоторых кристаллогидратов от температуры. Для сравнения приведены данные для водного раствора 1 M HCl и нафиона

индуктированным температурой фазовым переходам, если в результате энергия активации проводимости снижается в низкотемпературной области. В частности, такое явление имеет место для гидратов минеральных кислот, наиболее известным из которых является $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, и ряда гидратированных оксидов. В $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ известны примеры электрохимических измерений при температурах до 70 К. Однозначной ясности относительно механизма проводимости в кислых твердых гидратах не существует, однако имеется много свидетельств в пользу туннельного переноса протона, аналогичного его переносу в жидких растворах. В слоистых структурах кислых солей оксокатионов туннельный перенос осуществляется по двумерным каналам, в которых располагается структурированная вода.

На рис. 5.20 сопоставлены температурные зависимости проводимости некоторых протон-проводящих кристаллогидратов. Там же для сравнения приведены данные для раствора HCl и нафиона.

Наиболее яркими представителями ТЭ на основе некислых кристаллогидратов являются соли и гидроксиды тетраалкиламмония, среди которых по величине проводимости выделяется $(C_4H_9)_4NF \cdot 32H_2O$. Специфика этих гидратов определяется образованием так называемых *клатратных структур* — трехмерных анионных сетей с перемычками из молекул воды, в которых имеются достаточно большие по размеру полости. Предполагается, что перескоки катионов между полостями и определяют в основном механизм проводимости.

Главным ограничением для использования гидратных ТЭ на практике является высокое давление паров воды. По этой причине гидраты устойчивы только во влажной атмосфере при не слишком высоких температурах. При частичной дегидратации сетевые структуры, по которым переносятся протоны, разрушаются, и проводимость таких ТЭ резко снижается. Поэтому основные перспективы применения гидратных ТЭ связаны с реализацией электрохимических устройств и процессов в низкотемпературной области. Одним из ярких примеров является реализация процесса выделения водорода на электроде в сверхпроводящем состоянии (оксидном высокотемпературном сверхпроводнике) в ячейке с ТЭ — гидратом хлорной кислоты.

5.6. Электродные материалы со смешанной проводимостью

Современные исследования ТЭ трудно отделить от активных исследований их аналогов — материалов со смешанной проводимостью, для которых электронная составляющая проводимости близка к ионной или (чаще) преобладает.

В ряде случаев такие материалы по химическому составу и кристаллической структуре близки к широко известным ТЭ. Например, при стабилизации оксида ThO_2 оксидами металлов в более низких степенях окисления часто возникает значительная электронная составляющая проводимости. Некоторые ферриты (KFe_5O_8 , KFe_4O_{11}), обладающие значительной электронной и ионной проводимостью, с точки зрения структуры и механизма ионного транспорта являются близкими аналогами β -глинозема.

Неисчерпаемое разнообразие свойств оксидных материалов и возможность плавного варьирования обеих составляющих их проводимости обеспечиваются возможностью синтеза фаз сложных оксидов, включающих два и более компонента-металла. Иногда высокопроводящие многокомпонентные оксиды характеризуются долгоживущими метастабильными структурами, упорядочение которых при длительном отжиге приводит к снижению проводимости. Еще один процесс, возможный в оксидных композициях — образование химических соединений стехиометрического и нестехиометрического состава. Его можно зафиксировать по появлению в дифрактограммах новых кристаллических фаз. Очень типичны для сложных кислородных соединений металлов структуры пирохлора, перовскита и шпинели, которые допускают огромное многообразие сочетаний катионных подрешеток и разнообразные типы разупорядочения. Такие соединения, для которых трудно провести границу между примесной и структурной разупорядоченностью, часто склонны к кислородной нестехиометрии. При строго стехиометрическом составе их проводимость обычно мала, поэтому признаком образования сложного оксидного соединения является наличие минимума на зависимости электропроводности от состава оксидной смеси.

Явление нестехиометрии играет важнейшую роль в современной физикохимии твердого тела. Ширина областей гомогенности, т. е. отклонений от стехиометрического состава, при которых сохраняется кристаллическая структура той или иной фазы, может достигать для многих оксидов нескольких десятых от числа атомов в соответствующих соединениях. При не слишком низких температурах равновесие по кислороду между твердым оксидом и контактирующей с ним газовой фазой устанавливается достаточно быстро. Это позволяет варьировать число кислородных вакансий или «свободных» ионов кислорода, не вводя дополнительно допирующих элементов. При понижении температуры достигнутый нестехиометрический состав можно «заморозить» (благодаря резкому снижению подвижности кислорода в решетке).

Два важных класса нестехиометрических перовскитов, привлекших к себе внимание в конце XX в. — медьсодержащие высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) и мanganиты с колоссальным отрицательным магнитным сопротивлением. Прогресс в экспериментальных и теоретических исследованиях оксидных полупроводников, достигнутый в последнее десятилетие, в основном связан именно с детальным изучением этих групп материалов. При наличии достаточно высокой электронной про-

водимости транспорт ионов кислорода в оксидных материалах удается исследовать при комнатной температуре электрохимическими методами. В частности, обнаружены материалы (сложные нестехиометрические оксиды на основе меди, никеля и марганца), для которых эффективный коэффициент диффузии кислорода в твердой фазе в некоторых интервалах составов достигает $10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Это позволяет обеспечить управляемое электрохимическое варьирование стехиометрии тонких оксидных пленок в растворе путем контроля потенциала оксидного электрода. Многие закономерности транспорта кислорода в моно- и поликристаллических образцах, выявленные на примере сложных перовскитных фаз, справедливы и для ТЭ на основе оксида циркония.

В частности, для перовскитов установлено явление химического разделения фаз, т. е. возникновение в структуре соседствующих областей разной кислородной стехиометрии с характерными размерами порядка десяти постоянных решетки. Транспорт кислорода в такой неоднородной структуре существенно ускоряется. Неравномерное распределение кислорода можно искусственно создавать в тонкопленочных материалах, последовательно нанося на подложку оксидные слои разной стехиометрии, — этот принцип используется, например, при разработке нового поколения оксидно-циркониевых материалов, послойно допированных разными количествами оксидов лантанидов.

Большое число аналогов лисикона и других литийсодержащих соединений на основе сульфидов и теллуридов используется в качестве литий-интеркалируемых электродных материалов источников тока и электрохромных покрытий; при этом транспорт ионов лития в них подчиняется тем же закономерностям, что и в литиевых твердых электролитах. К таким материалам с быстрым транспортом катионов относятся нестехиометрические вольфрамовые бронзы, их молибденовые, ванадиевые и кобальтовые аналоги, а также твердые комплексные соединения типа берлинской лазури и разнообразные сульфиды переходных металлов.

Большую группу ионных кристаллов с преимущественно электронной проводимостью образуют так называемые «органические металлы» — соли катион-радикалов (рис. 5.21). Это соли тетратиафульвалена и его производных, а также их селенсодержащих аналогов с различными галогенидными, комплексными фторидными и органическими анионами. Все они имеют высокую проводимость при комнатной и более низких температурах, а некоторые при снижении температуры могут переходить в сверхпроводящее состояние.

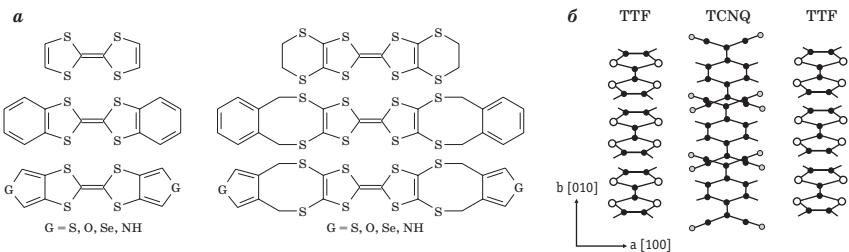


Рис. 5.21. «Органические металлы»:

a — строение молекул тетратиафульвалена (TTF) и некоторых его аналогов; *б* — схематическое изображение структуры соли, образованной TTF и тетрацианоинодиметаном (TCNQ)

Исследования твердых электролитов и родственных материалов со смешанной проводимостью тесно переплетаются также с исследованиями проводящих полимеров (полианилина и его аналогов), в которых реализуются процессы транспорта низкомолекулярных анионов. Основным фундаментальным направлением всех этих исследований является описание макроскопических (как равновесных, так и транспортных) свойств материалов в терминах межионных и ион-решеточных взаимодействий.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Второй раздел книги рассматривает свойства электрохимических систем, включающих 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, познавать их строение и, что особенно важно, устанавливать закономерности переноса заряда через границы. И тогда открываются широкие возможности создания разнообразных экологически чистых технологических процессов, устройств с уникальными свойствами, средств автоматизации и контроля, рождаются новые способы изучения живой природы.

ГЛАВА 6. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

6.1. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод/раствор

При рассмотрении равновесий на границе фаз с участием заряженных частиц (в частности, на границе электрод/раствор) фундаментальное значение имеет понятие *электрохимического потенциала*. Формально электрохимический потенциал можно определить по аналогии с определением химического потенциала. Как следует из химической термодинамики, химический потенциал незаряженной частицы (компоненты) i равен

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq i}, \quad (6.1.1)$$

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 напряженности электрического поля. Поэтому для полного описания поведения заряженных частиц в системе вводят электрохимическую свободную энергию Гиббса \bar{G} , полный дифференциал которой равен

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i, \quad (6.1.2)$$

где S — энтропия; V — объем системы; ϕ — электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы компонента i ; z_i — зарядовое число частиц компонента i с учетом знака; F — число Фарадея.

По аналогии с соотношением (6.1.1) электрохимический потенциал заряженных частиц i определяется производной от величины \bar{G} по числу молей данного компонента:

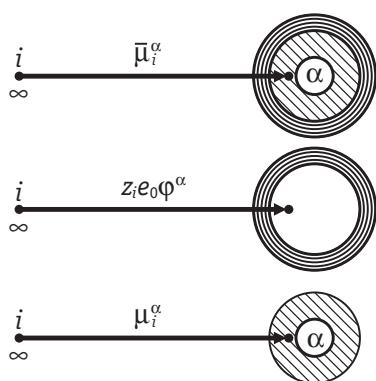
$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq i}. \quad (6.1.3)$$

Из уравнений (6.1.2) и (6.1.3) следует:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi. \quad (6.1.4)$$

При рассмотрении явлений на границах раздела фаз необходимо указывать, к какой фазе относятся величины $\bar{\mu}_i$, μ_i и ϕ . Фазу обозначают верхние индексы; например, для фазы α

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha. \quad (6.1.5)$$



Физический смысл величин, входящих в уравнение (6.1.5), 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. 6.1, а). Если перенести эту частицу внутрь фазы α , то затраченная работа после умножения на число Авогадро как раз и даст величину $\bar{\mu}_i^\alpha$.

Рис. 6.1. Разложение электрохимического потенциала частицы i в фазе α (а) на электрическую (б) и химическую (в) составляющие

Чтобы разделить эту работу на «химическую» и «электростатическую» составляющие, предположим, что с фазы α можно мысленно снять заряженный поверхностный слой, падение потенциала в котором характеризуется величиной *поверхностного потенциала* χ^α . Для растворов величина χ^α обусловлена определенной ориентацией находящихся на поверхности диполей растворителя, а на границе металл/вакуум поверхностный потенциал возникает из-за того, что электронный газ частично смещается относительно ионов кристаллической решетки металла и вместе с их положительными зарядами также образует дипольный слой. Чтобы в такую пустую заряженную оболочку внести из бесконечности частицу i с зарядом $z_i e_0$, нужно затратить работу $z_i e_0 \phi^\alpha$ (рис. 6.1, б). Умножив эту работу на число Авогадро, получим электростатическую составляющую электрохимического потенциала $z_i F \phi^\alpha$. 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 ¹, и поверхностного потенциала χ^α :

$$\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha. \quad (6.1.6)$$

Если свободный электростатический заряд фазы α равен нулю, то $\psi^\alpha = 0$, и тогда $\phi^\alpha = \chi^\alpha$.

Приведенное определение ϕ^α соответствует обычно принятому определению потенциала как работы перенесения единичного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную точку. 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. 6.1, в). При умножении на число 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

¹ Например, если фаза α является металлическим шариком с радиусом r и с общим зарядом q , то внешний потенциал, согласно формуле (2.3.3), равен

$$\psi^\alpha = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}.$$

частицы с фазой также обусловлена электрическими по своей природе силами, но только более сложными, нежели кулоновское взаимодействие заряда с заданным полем.

Экспериментальному определению доступна работа переноса 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 :

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha)z_iF. \quad (6.1.7)$$

Из соотношения (6.1.7) следует принципиально важный вывод о том, что электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, которые находятся в одинаковых по химическому составу фазах. В самом деле, в этих условиях $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$, и $\varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha)/(z_iF)$. Таким образом измеряется, например, 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. Например, нельзя измерить разность внутренних потенциалов на границе двух фаз

$$\Delta_\alpha^\beta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha, \quad (6.1.8)$$

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); v_A, v_B, v_L, v_M — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Изменение электрохимической свободной энергии Гиббса для рассматриваемой системы можно записать в виде

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i = -SdT + Vdp + \sum_i (v_i \bar{\mu}_i) d\xi, \quad (6.1.9)$$

где $\xi = N_i/v_i$ — химическая переменная, т. е. масса реагирующего вещества, выраженная в грамм-эквивалентах.

По аналогии с условием химического равновесия $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0$

получаем условие равновесия на границе электрод/раствор:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0. \quad (6.1.10)$$

Вместо соотношения (6.1.10) для условия электрохимического равновесия удобно записать эквивалентное выражение

$$\sum_i (v_i \bar{\mu}_i) = \sum_f (v_f \bar{\mu}_f), \quad (6.1.11)$$

где индекс i относится к исходным компонентам электрохимической реакции, а индекс f — к конечным.

У электрохимических потенциалов заряженных частиц верхний индекс должен указывать фазу, к которой относится этот компонент. Для незаряженных частиц, как следует из уравнения (6.1.4), электрохимический потенциал равен химическому и указание фазы необязательно.

Рассмотрим два простейших примера установления электрохимического равновесия на границе раздела фаз.

A. Граница двух различных металлов. При установлении равновесия на этой границе происходит выравнивание электрохимических потенциалов электронов в металлах M_1 и M_2 :

$$e^-(M_1) \rightleftharpoons e^-(M_2). \quad (6.1.B)$$

Условие равновесия имеет вид

$$\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2} \quad \text{или} \quad \mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2},$$

откуда для гальвани-потенциала на границе металл/металл получаем выражение

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F}. \quad (6.1.12)$$

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

B. Граница металла M с раствором, содержащим ионы этого же металла. При установлении равновесия происходит выравни-

вание электрохимических потенциалов ионов M^{z+} в растворе и в кристаллической решетке металла:



При равновесии $\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^P$, или

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P,$$

так что гальванический потенциал на границе металл/раствор соответствующей соли имеет вид

$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = \frac{\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M}{z_+ F}. \quad (6.1.13)$$

Поскольку $\mu_{M^{z+}}^P = \mu_{M^{z+}}^{0(p)} + RT \ln a_{M^{z+}}$, а $\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}$, уравнение (6.1.13) можно переписать в виде

$$\Delta_p^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (6.1.14)$$

Уравнение аналогичного типа, в которое вместо активности входила концентрация ионов металла в растворе, было впервые получено В. Нернстом. Уравнение (6.1.14) — это частный случай уравнения Нернста для отдельного гальванического элемента. Таким образом, в условиях рассмотренного электрохимического равновесия работа переноса иона M^{z+} из металла в раствор или обратно равна нулю. Гальванический потенциал $\Delta_p^M \varphi$ зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов M^{z+} и также может быть сведен к нулю. Однако невозможность измерить гальванический потенциал не позволяет установить, при какой именно концентрации ионов M^{z+} величина $\Delta_p^M \varphi = 0$.

6.2. 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. 6.2, а). Обычно это достигается простым подключением к металлам M_1 и M_2 медных проводов (рис. 6.2, б). Полную эквивалентность электрохимических цепей (рис. 6.2, а и б) легко доказать, рассматривая в качестве переходной третьей цепь (рис. 6.2, в). Включение между двумя металлическими проводниками третьего металлического проводника, согласно закону Вольта, не изменяет разности потенциалов на

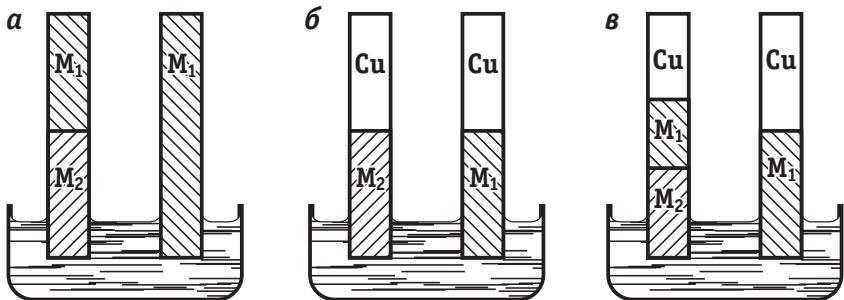


Рис. 6.2. Эквивалентные правильно разомкнутые электрохимические цепи. Пояснение в тексте

концах цепи¹. Поэтому цепи на рис. 6.2, б и в эквивалентны. Но цепь на рис. 6.2, а одновременно эквивалентна и цепи на рис. 6.2, а, так как отличается от нее двумя гальваническими потенциалами $\Delta_{M_1}^{Cu} \varphi$, которые компенсируют друг друга. Следовательно, эквивалентны также цепи на рис. 6.2, 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. 6.3. Электролитом в ней служит водный раствор соляной кислоты. Один из электродов представляет собой пластиинку из платины, на которую электроосаждением нанесена высокодисперсная 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 ионы серебра из раствора не попадали на второй электрод, на котором серебро будет осаждаться и затруднять адсорбцию водорода, в ячейку

¹ Закон Вольта легко доказать, рассматривая электронные равновесия на границах двух металлов и используя формулу (6.1.12). Так, например, на рис. 6.2, б

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

а на рис. 6.2, в

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

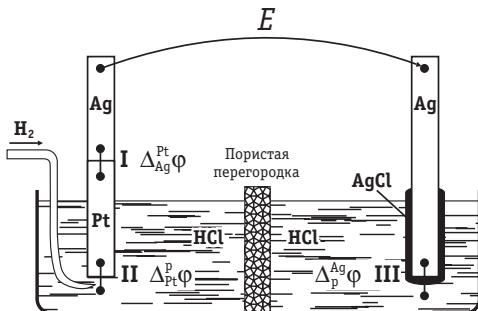


Рис. 6.3. Скачки потенциала в правильно разомкнутой цепи

введена пористая перегородка¹. Чтобы цепь заканчивалась одинаковыми по химическому составу металлами, к платиновому электроду присоединена серебряная проволока. Схема такой цепи



где вертикальные черточки указывают границы фаз между двумя металлами

или между металлом и раствором. Разность потенциалов на концах этой цепи складывается из трех гальванических потенциалов:

$$E = \Delta_{Ag}^{Pt} \varphi + \Delta_{Pt}^p \varphi + \Delta_p^{Ag} \varphi. \quad (6.2.1)$$

Выражения для этих гальванических потенциалов можно найти, рассматривая равновесия на каждой из фазовых границ.

На границе I, где контактируют серебро и платина, устанавливается равновесие

$$e^-(Ag) \rightleftharpoons e^-(Pt), \quad (6.2.A)$$

условием которого является

$$\bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_e^{Pt}, \quad \text{т. е. } \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{Ag}^{Pt} \varphi = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \frac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F}. \quad (6.2.2)$$

На границе II устанавливается равновесие

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H_{adc} \rightleftharpoons Pt(e^-) + H^+, \quad (6.2.B)$$

условие которого можно записать в виде

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \bar{\mu}_e^{Pt} + \bar{\mu}_{H^+}^p, \quad \text{т. е. } \frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} + \mu_{H^+}^p + F\varphi^p.$$

Следовательно,

$$\Delta_{Pt}^p \varphi = \varphi^p - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_e^{Pt} - \mu_{H^+}^p \right). \quad (6.2.3)$$

Наконец, на границе III существует равновесие

$$AgCl + e^-(Ag) \rightleftharpoons Ag + Cl^- \quad (6.2.B)$$

с условием

$$\mu_{AgCl} + \bar{\mu}_e^{Ag} = \mu_{Ag} + \bar{\mu}_{Cl^-}^p, \quad \text{т. е. } \mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}^p - F\varphi^p,$$

¹ На этой перегородке возникает мембранный потенциал, величина которого существенна в разбавленных растворах HCl.

а потому

$$\Delta_p^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}} + \mu_e^{\text{Ag}}). \quad (6.2.4)$$

После подстановки выражений (6.2.2)–(6.2.4) в уравнение (6.2.1) получаем:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - (\mu_{\text{H}^+}^{\text{p}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}) \right] = \\ &= \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right). \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

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 (6.2.5) можно

представить в виде $E = -\frac{\Delta G}{F}$.

Этот результат можно обобщить на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической цепи при прохождении через нее не одного, а n электронов:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (6.2.6)$$

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 (6.2.6) оказывается неприменимым. Величина nFE характеризует максимальную электрическую работу, которую можно получить при помощи электрохимической цепи. Уравнение (6.2.6) служит основой для расчета ΔG различных химических реакций.

При измерениях ЭДС нельзя пользоваться обычным низкоомным вольтметром, поскольку его включение в цепь нарушает равновесие из-за протекания значительного тока. Поэтому для измерения ЭДС применяют компенсационный метод, при котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выве-

ренной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Еще один 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. 6.3) 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 (6.2.Г), 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 соответствовала бы реакции



которая самопроизвольно не протекает, т. е. для нее $\Delta G > 0$.

Рассмотрим зависимость ЭДС от активностей отдельных компонентов на примере системы, приведенной на рис. 6.3. 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 $\mu_{\text{Ag}}^0 = \mu_{\text{Ag}}^0 = \text{const}$ и $\mu_{\text{AgCl}}^0 = \mu_{\text{AgCl}}^0 = \text{const}$. При условии, что водород подается к платиновому электроду под давлением $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм), $\mu_{\text{H}_2}^0 = \mu_{\text{H}_2}^0 = \text{const}$. С другой стороны, для ионов водорода и хлора

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

Следовательно, уравнение (6.2.5) для ЭДС цепи можно переписать в виде

$$E = \frac{1}{F} \left[\left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{AgCl}}^0 - \mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^0 \right) - RT \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \right] =$$

$$=-\frac{\Delta G^0}{F}-\frac{RT}{F}\ln(a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-})=E^0-\frac{RT}{F}\ln(a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-}), \quad (6.2.7)$$

где ΔG^0 — стандартное изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции (6.2.Г); $E^0 = -\Delta G^0 / F$ — стандартная ЭДС цепи.

Уравнение (6.2.7) — уравнение Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Распространяя уравнение (6.2.7) на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической системе при прохождении через нее n электронов, получаем:

$$E=E^0+\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_f^{v_f}}\right)=E^0+\frac{RT}{nF}(\sum v_i \ln a_i - \sum v_f \ln a_f), \quad (6.2.8)$$

где индекс i относится к исходным веществам, участвующим в реакции с n электронами, а индекс f — к продуктам этой реакции.

Если цепь полностью равновесна, то произведение активностей отдельных ионов в уравнении (6.2.8) всегда может быть заменено активностями нейтральных образований (солей, кислот) или же средними активностями. Так, например, для рассмотренной системы уравнение (6.2.7) можно переписать в виде

$$E=E^0-\frac{RT}{F}\ln a_{\text{HCl}}=E^0-\frac{2RT}{F}\ln a_{\pm}. \quad (6.2.9)$$

Применим к электрохимическим цепям, находящимся при постоянном давлении, уравнение Гиббса — Гельмгольца¹

$$\Delta G=\Delta H+T\frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (6.2.10)$$

где ΔH — изменение энтальпии в ходе химической реакции.

Пусть химическая реакция является итогом электродных процессов в электрохимической цепи и соответствует прохождению через цепь n электронов. Разделив все члены уравнения (6.2.10) на nF и поменяв знаки, получаем с учетом формулы (6.2.6):

$$E=-\frac{\Delta H}{nF}+T\frac{dE}{dT}. \quad (6.2.11)$$

Так как $\frac{d(\Delta G)}{dT}=-\Delta S$, то $\frac{dE}{dT}=\frac{\Delta S}{nF}$. Таким образом, температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии ΔS в ходе соответствующей химической реакции, а величина ΔH характеризует общий тепловой эффект химической реакции при ее обратимом протекании в условиях постоянного давления.

¹ Для простоты записи индекс у производных, указывающий на постоянство давления, опущен.

Будем рассматривать только самопроизвольно протекающие химические реакции, для которых $E > 0$. Электрохимические цепи такого вида называют *гальваническими элементами*.

Если $\frac{dE}{dT} < 0$, то химическая реакция, протекающая в гальвани-

ческом 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 $\frac{dE}{dT} < 0$ за счет убыли энталпии совершается электрическая работа nFE и выделяется теплота в количестве $nFT \frac{dE}{dT}$.

Если $\frac{dE}{dT} = 0$, то реакция также может быть только экзотермической ($\Delta H < 0$). Так как $\Delta S = 0$, то работа гальванического элемента, совершаясь за счет убыли энталпии, не должна сопровождаться тепловыми эффектами.

Если $\frac{dE}{dT} > 0$, 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 $\frac{dE}{dT} > 0$ химическая

реакция в элементе может быть как экзотермической, так и эндотермической. Если $\Delta H < 0$, то электрическая работа совершается за счет убыли энталпии и поглощения тепла из окружающей среды. Если $\Delta H = 0$, то электрическая работа совершается только за счет роста энтропии в системе. Обычный путь использования химической энергии реакции в форме выделяющегося тепла здесь невозможен, так как тепловой эффект равен нулю. Наконец, если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), но $T \frac{dE}{dT} > \frac{\Delta H}{nF}$, то, со-

гласно уравнению (6.2.11), от гальванического элемента можно получить работу. В этих условиях за счет поглощения тепла в количестве, эквивалентном росту энтропии системы, не только совершается электрическая работа, но и увеличивается энталпия

системы. Электрохимические цепи, отвечающие таким необычным условиям, действительно можно реализовать. Примером может служить цепь



в которой осуществляется реакция



ЭДС этой цепи при 25°C $E = 0,0465 \text{ В}$, а $\frac{dE}{dT} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ В/град.}$

Используя уравнение (6.2.11), находим изменение энталпии:

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

Положительное значение ΔH указывает на эндотермический характер приведенной реакции. Аналогичным закономерностям подчиняются концентрационные цепи, для которых $\Delta H = 0$ и которые работают за счет возрастания энтропии системы.

Уравнения (6.2.6) и (6.2.11) можно использовать для нахождения термодинамических функций, характеризующих химические реакции, которые протекают в гальваническом элементе. Так, ЭДС дает изменение свободной энергии Гиббса, а стандартное значение ЭДС E^0 связано с константой равновесия химической реакции K_p :

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_p. \quad (6.2.12)$$

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

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad (6.2.13)$$

а по совокупности данных E и $\frac{dE}{dT}$ — при помощи уравнения

(6.2.11) определить изменение энталпии ΔH . С практической точки зрения, для нахождения энталпии и энтропии химической реакции на основе электрохимических измерений удобнее воспользоваться так называемой канонической формой записи уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\frac{d(E/T)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{nF}, \quad (6.2.14)$$

которая, как нетрудно убедиться, полностью эквивалентна уравнению (6.2.11). Как показывает опыт, зависимости E/T от $1/T$ при постоянном давлении в небольшом интервале температур оказываются практически линейными. Согласно соотношению (6.2.14), их наклон равен $-\Delta H/nF$. Таким образом, в сочетании с уже известной величиной $\Delta G = -nFE$ из общего соотношения второго начала термодинамики $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ можно рассчитать и изменение энтропии ΔS .

Отметим, что уравнения (6.2.11), (6.2.12) и (6.2.14) применимы 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.

Электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат ни одной границы двух различных растворов. На такой границе происходят неравновесные процессы диффузии и возникает диффузионный потенциал (см. главу 4). Тем не менее для многих химических реакций такой границы избежать не удается. Так, например, при реализации в электрохимической системе реакции



неизбежна граница между растворами, содержащими Fe(II) и Ce(IV) (см. Введение, рис. 1). Электрохимическая цепь, содержащая границу двух растворов, называется *цепью с переносом*. Схему цепи с переносом изображают следующим образом:



где пунктирная вертикальная черта указывает на существование между двумя растворами диффузионного потенциала. Диффузионный потенциал является гальваническим потенциалом между точками, находящимися в разных по химическому составу фазах, а потому его нельзя 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:

$$\Delta\Phi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int_{\text{I}}^{\text{II}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (6.2.15)$$

где a_i — активность отдельного i -го иона; t_i — число переноса этого иона; z_i — зарядовое число иона с учетом знака.

Для $\Delta\Phi_{\text{дифф}}$ на границе двух бинарных электролитов различной концентрации при единичных коэффициентах активности справедлива формула (4.2.22). В общем случае, однако, активности отдельных ионов неизвестны, и точный расчет $\Delta\Phi_{\text{дифф}}$ по формуле (6.2.15) невозможен. Если в разбавленных растворах активности отдельных ионов в первом приближении заменить их концентрациями, то, задавшись определенным распределением концентраций в области между двумя растворами, $\Delta\Phi_{\text{дифф}}$ можно рассчитать с погрешностью, которая будет тем меньше, чем более разбавленные растворы находятся в контакте друг с другом. М. Планк впервые решил уравнение (6.2.15) в предположении о том, 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. При этом стационарное распределение концентрации ионов в неподвижном переходном слое устанавливается самопроизвольно в соответствии с законами диффузии и миграции. На опыте такие условия в первом приближении реализуются при контакте двух растворов через пористую диафрагму, по обе стороны от которой концентрации всех ионов поддерживаются постоянными за счет перемешивания растворов.

При выполнении этих условий для расчета $\Delta\Phi_{\text{дифф}}$ М. Планк получил следующее трансцендентное уравнение:

$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+'' - \sum (\lambda_+^0 c_+')}{\sum (\lambda_-^0 c_-' - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-'))} = \frac{\ln \left(\frac{\sum c_i''}{\xi \sum c_i'} \right) \cdot (\xi \sum c_i'' - \sum c_i')}{\ln \left(\frac{\xi \sum c_i''}{\sum c_i'} \right) \cdot (\sum c_i'' - \xi \sum c_i')}, \quad (6.2.16)$$

где $\xi = \exp \frac{F \Delta \Phi_{\text{дифф}}}{RT}$; λ_i^0 — предельная электропроводность i -го иона; c_i' — концентрация раствора I; c_i'' — концентрация раствора II.

В случае контакта двух растворов 1,1-валентных электролитов $M_{(1)}A$ и $M_{(2)}A$ с концентрациями c' и c'' соответственно уравнение (6.2.16) можно привести к следующему более простому виду:

$$(kd_2e^x - d_1)(\ln k + x) - (\ln k - x)(ke^x - 1) = 0, \quad (6.2.17)$$

где $x = \Delta\phi_{\text{дифф}} \frac{F}{RT}$, $k = \frac{c''}{c'}$, $d_1 = \frac{\lambda_{M(1)}}{\lambda_{A^-}}$ и $d_2 = \frac{\lambda_{M(2)}}{\lambda_{A^-}}$.

Интересно отметить, что уравнение (6.2.17), как, очевидно, и уравнение (6.2.16), имеет два решения. Одно из них, а именно $x = -\ln k$, однако, лишено физического смысла, так как дает значение $\Delta\phi_{\text{дифф}}$, которое не зависит от величин d_1 и d_2 и, таким образом, нечувствительно к различиям в подвижностях анионов и катионов.

Поскольку численное решение уравнения (6.2.16) является очень сложной процедурой, значительно большее распространение получила формула Гендерсона

$$\Delta\phi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')}{z_i} \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}, \quad (6.2.18)$$

которая выводится из общего уравнения (6.2.15) при замене активностей на концентрации и при допущении, что в относительно широком переходном слое состав линейно изменяется от раствора I к раствору II, а концентрации выражены в г·экв/л. Для контакта двух растворов 1,1-валентных электролитов с одинаковыми анионами, используя те же обозначения, что и в формуле (6.2.17), уравнение (6.2.18) можно привести к виду

$$\Delta\phi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{k(1-d_2) + d_1 - 1}{k(1+d_2) - d_1 - 1} \ln \left[\frac{k(1+d_2)}{1+d_1} \right]. \quad (6.2.19)$$

Если указанные растворы имеют одинаковый состав и отличаются только концентрациями, то $d_1 = d_2 = d$, и оба уравнения — (6.2.17) и (6.2.19) — дают одно и то же выражение для диффузионного потенциала

$$\Delta\phi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{1-d}{1+d} \ln \frac{c''}{c'}, \quad (6.2.20)$$

которое совпадает с ранее полученной формулой (4.2.22) при $z_+ = |z_-| = 1$ и $D_+ / D_- = d$. Если же $d_1 \neq d_2$, то уравнения Планка (6.2.17) и Гендерсона (6.2.19) приводят к различным значениям $\Delta\phi_{\text{дифф}}$. Так, например, для границы 0,1 М раствора HCl с 3,5 М раствором LiCl при температуре 20 °C, когда $k = 35$, $d_1 = 4,6$ и $d_2 = 0,325$, решение уравнения (6.2.17) дает $\Delta\phi_{\text{дифф}} = 47,4$ мВ, а из формулы (6.2.19) получается $\Delta\phi_{\text{дифф}} = 35,7$ мВ. Для проведения этого расчета использованы значения λ_{Li^+} и λ_{Cl^-} , полученные экстраполяцией, так как данные для 3,5 М раствора отсутствуют.

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 (6.2.16)–(6.2.19), 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 — 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 растворами I и II заменяется двумя, например I — KCl и KCl — II. Но на каждой из новых границ, в согласии с формулой (6.2.18), $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ меньше, чем на первоначальной, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах обычно противоположны 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 потенциала¹. Если величина ΔE хорошо согласуется со значением $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$, рассчитанным по формуле (6.2.18), то диффузионный потенциал можно элиминировать и по исправленным значениям разности потенциалов проводить приближенные термодинамические расчеты. Так, например, на границе 0,1 М растворов HCl и NaCl $\Delta E = 33,1$ мВ, а формула (6.2.18) 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 (6.2.8) обычно не приводится к виду, содержащему средние активности ионов [как в уравнении (6.2.9)]². Поэтому при использовании уравнения Нернста для таких систем активности от-

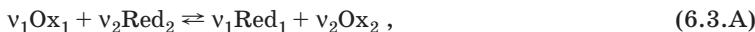
¹ В действительности ΔE равно алгебраической сумме трех диффузионных потенциалов $\Delta_I^\Pi \varphi - (\Delta_I^{\text{KCl}} \varphi + \Delta_{\text{KCl}}^\Pi \varphi)$, но предполагается, что $\Delta_I^{\text{KCl}} \varphi + \Delta_{\text{KCl}}^\Pi \varphi \approx 0$.

² Исключение составляют цепи, имеющие границу двух растворов одного и того же бинарного электролита, но различной концентрации, если различие в концентрациях этих двух растворов не очень значительно.

дельных ионов заменяют средними активностями или просто концентрациями ионов. Вносимая при этом ошибка увеличивается с ростом концентрации раствора.

6.3. 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 (6.3.А) удается 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 (6.3.А) соответствуют условию

$$n_1v_1 = n_2v_2 = n, \quad (6.3.1)$$

где n — число электронов, которое должно пройти через электрохимическую цепь, чтобы в ней осуществилось однократное протекание суммарной реакции (6.3.А).

Практически n определяется как наименьшее общее кратное чисел n_1 и n_2 . Умножая уравнение процесса (6.3.Б) на v_1 , а уравнение процесса (6.3.В) — на v_2 и вычитая одно из другого, получим реакцию (6.3.А).

Комбинируя относительно небольшое число электродных процессов, можно получить множество самых различных химических реакций¹. 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 (6.3.Б) и (6.3.В) в такой же степени, как ЭДС электрохимической цепи характеризует суммарную реакцию (6.3.А). При этом предполагается, что разность этих электродных потенциалов равна ЭДС суммарной химической реакции.

¹ Комбинация N электродных процессов дает $\frac{N(N - 1)}{2}$ химических реакций.

В. Нернст предполагал, что на границе двух различных металлов не возникает разности потенциалов (т. е. $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi = 0$), а потому ЭДС цепи складывается из двух скачков потенциала на границах $M_1 |$ раствор (I) и раствор (II) $| M_2$.

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 $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi \neq 0$. Следовательно, ЭДС таких цепей нельзя получить из разности двух гальвани-потенциалов $\Delta_p^M \varphi$. Даже для ограниченного 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. Цепь с водородным электродом достаточно просто реализовать для водных растворов, тогда как для неводных систем необходимо преодолевать проблемы возникновения скачков потенциала на границе жидкость/жидкость. В стандартном водородном электроде (с. в. э.) платинированная платина в растворе кислоты с единичной активностью (фактически используют растворы с $a_{\pm} = 1$) омывается током водорода, давление которого равно $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Предполагается, что диффузионный потенциал на границе двух растворов устранен, 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 (6.3.Б) и (6.3.В). Электродные потенциалы E_1 и

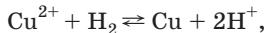
E_2 соответствуют, однако, не этим процессам, а полным химическим реакциям



и



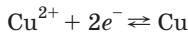
Но если умножить уравнение (6.3.Г) на v_1 , а уравнение (6.3.Д) — на v_2 и вычесть вторую строку из первой, то с учетом соотношения (6.3.1) получим химическую реакцию (6.3.А). Иначе говоря, комбинация различных реакций типа (6.3.Г) и (6.3.Д), как и комбинация различных электродных процессов типа (6.3.Б) и (6.3.В), позволяет получить самые разнообразные химические реакции. Поэтому при записи реакций, соответствующих электродным потенциалам, обычно для сокращения пишут электродные процессы типа (6.3.Б) и (6.3.В) или даже еще кратко: Ox/Red. Например, вместо реакции



отвечающей ЭДС цепи



т. е. электродному потенциалу меди, обычно пишут



или просто $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.

Рассмотрим разность электродных потенциалов $E_1 - E_2$. Знак электродного потенциала определяется направлением реакций (6.3.Г) и (6.3.Д) 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 гальванических потенциалов. Например,

$$E_1 = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{HCl}} \varphi + \Delta_{\text{p(I)}}^{\text{M}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_1}^{\text{Pt}} \varphi \quad (6.3.2)$$

и

$$E_2 = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{HCl}} \varphi + \Delta_{\text{p(II)}}^{\text{M}_2} \varphi + \Delta_{\text{M}_2}^{\text{Pt}} \varphi. \quad (6.3.3)$$

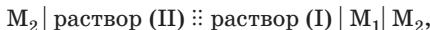
Согласно уравнению (6.1.12),

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

Вычитание (6.3.3) из (6.3.2) дает:

$$E_1 - E_2 = \Delta_{p(I)}^{M_1} \varphi - \Delta_{p(II)}^{M_2} \varphi + \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F} = \Delta_{M_2}^{p(II)} \varphi + \Delta_{p(I)}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi. \quad (6.3.4)$$

Таким образом, разность электродных потенциалов равна ЭДС цепи



в которой совершается суммарная химическая реакция (6.3.А). Если оказывается, что $E = (E_1 - E_2) > 0$, то реакция (6.3.А) самоизвестно протекает слева направо, а если $E < 0$, то справа налево. Количественно величина $E = E_1 - E_2$ характеризует изменение свободной энергии Гиббса для реакции (6.3.А).

Система относительных электродных потенциалов, построенная с использованием произвольно выбранного электрода сравнения (практически с.в.э. — стандартный водородный электрод), позволяет решить проблему электродного потенциала. Относительный характер принятых электродных потенциалов можно показать, если прибавить к значениям всех электродных потенциалов какое-либо постоянное число A , так что вместо E_1 получим $E_1 + A$, вместо E_2 получим $E_2 + A$ и т. д. Вся шкала электродных потенциалов при этом сместится, но разность $(E_1 + A) - (E_2 + A) = E_1 - E_2$ по-прежнему дает ЭДС суммарной химической реакции.

Величины электродных потенциалов зависят от концентрации всех компонентов, участвующих в окислительно-восстановительной полуреакции. Зависимость эта выражается уравнением Нернста (6.2.8). Стандартная ЭДС цепи



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.

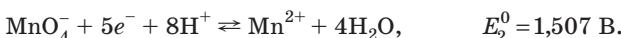
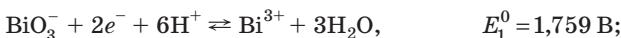
Значения стандартных электродных потенциалов ряда окислительно-восстановительных полуреакций при 25°C и давлении 1 атм представлены в табл. 6.1¹. При помощи таблицы стандарт-

¹ В современных справочниках имеются значительно более полные таблицы стандартных потенциалов (более чем для 500 электродных процессов). Соответственно, можно рассчитать ЭДС для более чем 12 тысяч электрохимических реакций.

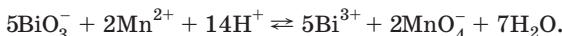
Таблица 6.1. Стандартные электродные потенциалы для некоторых окислительно-восстановительных полуреакций в водной среде при 25 °C и давлении 1 атм

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Sr}^+ + e^- = \text{Sr}$	-4,10	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Ca}^+ + e^- = \text{Ca}$	-3,80	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22233
$3\text{N}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{HN}_3$	-3,09	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Li} + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,358
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-3,026	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,931	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,912	$\text{I}_2(\text{т}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,868	$\text{Cl}_2(\text{т}) + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	0,68
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,755
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,372	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31	$\text{AgF} + e^- = \text{Ag} + \text{F}^-$	0,779
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,069	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,7973
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,7996
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,63	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- (\text{Hg}) = \text{Ba}(\text{Hg})$	-1,570	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	1,103
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,18
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ + e^- = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-1,1	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,252
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,35827
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,7618	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,447	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,4030	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759
$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15224	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,92
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{Ag}^{2+} + e^- = \text{Ag}^+$	1,980
$\text{P(красный)} + 3e^- + 3\text{H}^+ = \text{PH}_3$	-0,111	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{P(белый)} + 3e^- + 3\text{H}^+ = \text{PH}_3$	-0,063	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}$	3,053
$\text{D}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0,013	$\text{XeF} + e^- = \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000		
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 2\text{Ti}^+ + 6\text{OH}^-$	0,02		

ных 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 определения 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 $n_2 = 5$ наименьшее общее кратное $n = 10$, а потому $v_1 = 10 / n_1 = 5$ и $v_2 = 10/n_2 = 2$. Суммарная химическая реакция типа (6.3.А) в данном примере записывается в виде



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 выравниваются потенциалы E_1 и E_2 , т. е. при

$$1,759 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{a_{BiO_3^-}^{30} a_{H^+}^{30}}{a_{Bi^{3+}}^5} = 1,507 + \frac{RT}{10F} \ln \frac{a_{MnO_4^-}^{16} a_{H^+}^{16}}{a_{Mn^{2+}}^2},$$

откуда

$$\lg \frac{a_{MnO_4^-}^2 a_{Bi^{3+}}^5}{a_{Mn^{2+}}^2 a_{BiO_3^-}^{14} a_{H^+}^{14}} = \lg K_p = \frac{0,252 \cdot 10}{0,059} \approx 42,6.$$

Этот результат можно получить сразу, если воспользоваться формулой (6.2.12). Таким образом, для рассматриваемой реакции $K_p \approx 4 \cdot 10^{42}$. Столь большое значение константы равновесия указывает на практически полное смещение этой реакции вправо.

Большая подборка систематических расчетов равновесных потенциалов содержится в так называемом атласе Пурбе¹ — сборнике диаграмм E — pH для водных систем. При построении диаграмм Пурбе для каждого из элементов рассмотрение ограничено равновесиями с участием растворенных, твердых и газобразных веществ, в состав которых входят данный элемент, водород и кислород. На рис. 6.4 дан пример такой диаграммы для марганца.

¹ Атлас назван по имени его создателя — бельгийского ученого М. Пурбе.

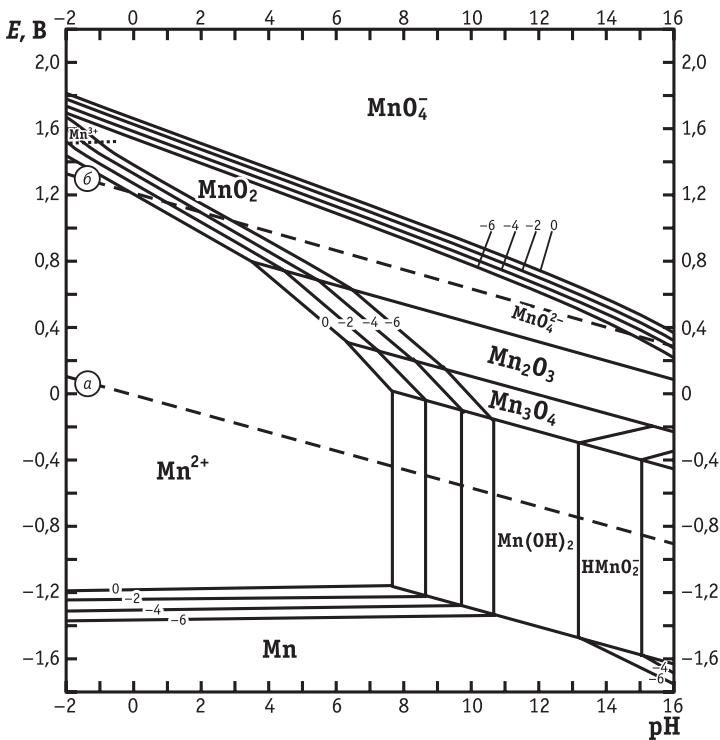


Рис. 6.4. Диаграмма E — pH для системы марганец — вода при 25°C

По диаграммам Пурбе можно легко установить, какие компоненты являются неустойчивыми в водных растворах, разлагая воду с выделением водорода или кислорода. Пунктирные параллельные прямые линии *a* и *b* с наклоном $0,06 \text{ В}/\text{pH}$, отстоящие друг от друга на $1,23 \text{ В}$, на рис. 6.4 ограничивают область термодинамической устойчивости воды, они отвечают равновесиям $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ и $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Каждая из сплошных линий на диаграммах Пурбе отвечает границе области термодинамической устойчивости компонентов системы. Если в равновесии участвует наряду с H^+ и OH^- еще какой-либо ион в растворе, то его концентрация влияет, в соответствии с уравнением Нернста, на положение границы области устойчивости. В атласе Пурбе в этом случае приводятся серии границ для концентраций 10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} и 1 M (в логарифмической шкале — показатели степени -6 , -4 , -2 и 0 соответственно). Для других концентраций граничные значения потенциалов можно пересчитать по приведенным в атласе уравнениям.

Если в равновесии находятся две твердые фазы (например, Mn_2O_3 и Mn_3O_4), а ионы, за исключением H^+ и OH^- , в нем не участвуют, то области их устойчивости разделяет единственная линия.

Наряду с величинами стандартных потенциалов при расчетах диаграмм Пурбе часто используются еще две группы термодинамических данных — стандартные свободные энергии образования твердых соединений (или произведения растворимости) и константы, характеризующие кислотно-основные равновесия. Некоторые из этих величин косвенным образом входят в таблицы стандартных потенциалов. Например, различия стандартных потенциалов для систем Tl^+/Tl_2O_3 и Tl^+/Tl^{3+} (см. табл. 6.1) определяются низкой растворимостью высшего оксида и отражают вклад в баланс свободной энергии величины энергии образования этого оксида. Для тяжелых элементов, ионы которых склонны к самопроизвольной дегидратации, именно оксиды являются термодинамически устойчивыми формами нерастворимых кислородсодержащих соединений. Однако во многих случаях произведения растворимости оксидов и соответствующих им гидроксидов сравнимы, и вопрос о наиболее устойчивой форме не имеет однозначного решения. Обычно в атласе Пурбе приводятся две версии диаграммы для одной и той же системы: полученные путем подстановки в расчет термодинамических данных для гидратированных и полностью дегидратированных соединений.

Диаграммы, подобные диаграммам Пурбе, можно построить и для более сложных систем, например солевых. В этом случае в расчете фигурируют стандартные свободные энергии образования не только оксидов, но и солей, а диаграммы становятся трехмерными (например, возникает зависимость от концентрации хлорид- или сульфат-иона).

Следует отметить, что твердые соединения всех элементов рассматриваются при составлении таблиц стандартных потенциалов и построении диаграмм Пурбе как строго стехиометрические. Однако многие реальные твердые оксиды, гидроксиды и соли имеют широкие области гомогенности, и свободные энергии их образования зависят от состава. Соответственно, стандартные потенциалы систем ион металла/оксид металла также различаются для стехиометрических и нестехиометрических соединений. Измерения равновесных потенциалов могут быть, таким образом, использованы для решения обратной задачи — расчета термодинамических характеристик веществ переменного состава. Это также имеет значение для твердых растворов и различных твердых и жидких сплавов, хотя соответствующие энергии

их образования обычно гораздо ниже, чем энергии образования химических соединений. Тем не менее для некоторых систем различия стандартных потенциалов, обусловленные сплавообразованием, очень впечатляющи, как, например, для систем Ba^{2+}/Ba и $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{Hg})$ (см. табл. 6.1).

Еще одна типичная зависимость равновесных потенциалов от свойств твердого вещества, участвующего в равновесии, проявляется при сравнении табличных значений для различных аллотропных модификаций. В табл. 6.1 приведен пример для равновесий с участием белого и красного фосфора, отличающихся стандартной свободной энергией образования.

Необходимо отметить, что при стандартных условиях истинно равновесной является всегда только одна из твердых фаз (аллотропных модификаций), тогда как остальные метастабильны. Однако если речь идет, как в приведенных примерах, о долгоживущих метастабильных состояниях (т.е. если время установления окислительно-восстановительного равновесия гораздо меньше, чем время превращения в стабильную модификацию), термодинамическое рассмотрение остается вполне корректным.

Пользуясь диаграммами Пурбэ, следует помнить, что они получены в предположении об установлении в соответствующих системах полного термодинамического равновесия. Для реальных систем это условие выполняется далеко не всегда из-за низких скоростей большого числа процессов.

В настоящее время некоторые базы термодинамических данных снабжены стандартным программным обеспечением, которое позволяет строить диаграммы Пурбэ с учетом существования всех включенных в данную базу термодинамически охарактеризованных фаз, включая нестехиометрические.

6.4. Классификация электродов

Классификация электродов проводится по химической природе веществ Ох и Red, участвующих в электродном процессе.

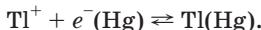
Электродом первого рода называют систему, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой — простые или комплексные ионы этого же металла. Примером может служить система $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, для которой

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

Как правило, электроды первого рода обратимы по катиону, т. е. их потенциал является функцией активности катиона. Однако есть небольшое число электродов первого рода, обратимых по аниону, например $2\text{Te} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}_2^{2-}$, для которого

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

К электродам первого рода относятся амальгамные электроды, в которых восстановленной формой служит амальгама какого-либо металла, а окисленной формой — ионы этого же металла:



Поскольку в таких системах может изменяться концентрация как Ox , так и Red , то

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

где a_{Tl} — активность таллия в амальгаме.

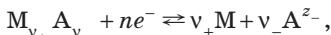
Обобщая рассмотренные примеры, получаем общую формулу для потенциала электрода первого рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M}, \quad (6.4.1)$$

где a_i — активность потенциалопределяющих ионов в растворе; z_i — их зарядовое число с учетом знака; a_M — активность соответствующего металла.

Для чистых металлов $a_M = \text{const}$, и член $-\frac{RT}{z_i F} \ln a_M$ вводится в стандартный потенциал.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида — ионы OH^-):



где $n = z_+ v_+ = |z_-| v_-$.

Таким образом, окисленной формой здесь является труднорастворимая соль $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$, а восстановленная форма представлена металлом M и анионом A^{z_-} . Потенциал электрода второго рода определяется активностью ионов соответствующего металла $a_{\text{M}^{z_+}}$, которую можно выразить через произведение растворимости соли L_s и активность аниона $a_{\text{A}^{z_-}}$:

$$a_{\text{M}^{z_+}} = \sqrt[v_+]{L_s / a_{\text{A}^{z_-}}}.$$

Таким образом, уравнение Нернста для электродов второго рода принимает вид:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z_+}} = E^{0'} + \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln L_s - \frac{v_- RT}{z_+ v_+ F} \ln a_{A^{z_-}} = \\ = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z_-}} = E^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z_-}}, \quad (6.4.2)$$

где $E^{0'}$ — стандартный потенциал системы M^{z_+}/M ; E^0 — стандартный потенциал электрода второго рода.

Как следует из уравнения (6.4.2), электрод второго рода является обратимым по аниону.

В качестве примеров электродов второго рода приведем системы, которые получили широкое распространение как электроды сравнения:

хлорсеребряный электрод $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$, для которого

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

каломельный электрод (рис. 6.5) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, для которого

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

ртутно-оксидный электрод $\text{Hg}_2\text{O} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$, для которого

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

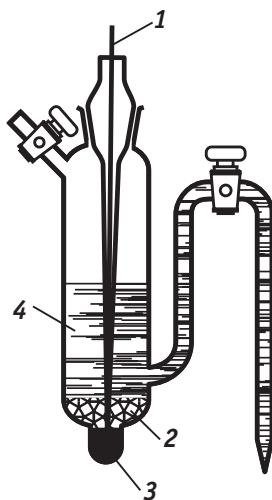


Рис. 6.5. Схема каломельного электрода:

- 1 — металлический контакт;
- 2 — слой Hg_2Cl_2 ;
- 3 — ртуть;
- 4 — раствор

Теоретический интерес представляют так называемые *электроды третьего рода*, где металл находится в контакте с двумя труднорастворимыми солями. В качестве примера электрода третьего рода рассмотрим систему $\text{Pb}^{2+} | \text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}$, в которой идет электродный процесс

$$2\text{AgCl} + 2e^- + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2.$$

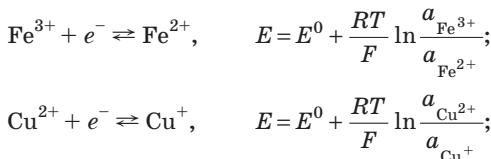
Таким образом, при работе электрохимической цепи происходит превращение менее растворимой соли в более растворимую ($L_{\text{AgCl}} \ll L_{\text{PbCl}_2}$). В этой системе потенциал серебра определяется активностью ионов Ag^+ , активность ионов Ag^+ — произведением растворимости L_{AgCl} и активностью ионов Cl^- , а активность ионов

Cl^- — произведением растворимости L_{PbCl_2} и активностью ионов Pb^{2+} . Таким образом,

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

Другой пример электрода третьего рода, который ранее использовался для потенциометрического определения катионов Ca^{2+} , — это свинцовый электрод, покрытый слоями труднорасторвимых оксалатов свинца и кальция и погруженный в раствор соли кальция.

Во всех системах, отвечающих электродам первого, второго и третьего рода, одним из компонентов восстановленной формы служит металл электрода. Если же инертный металл электрода не участвует в полуреакциях типа (6.3.Б) и (6.3.В) 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 (6.3.Б) или (6.3.В). В качестве примера окислительно-восстановительных электродов можно привести следующие наиболее простые системы:



в них используется платиновый электрод в качестве инертного переносчика электронов между Ox и Red.

Стандартные потенциалы простых окислительно-восстановительных электродов связаны со стандартными потенциалами электродов первого рода *правилом Лютера*. Поясним эту связь на примере медного электрода и ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Восстановление до металлической меди можно провести сразу:



или в две последовательные стадии:



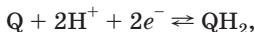
В равновесных условиях $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$, а потому

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

Стандартные потенциалы (см. табл. 6.1) находятся в полном согласии с правилом Лютера: для приведенного примера $2 \cdot 0,337 = 0,153 + 0,521$. Аналогичным образом можно установить связь стандартных потенциалов для железного электрода и ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} :

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

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



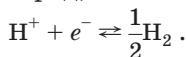
где Q — хинон, а QH_2 — гидрохинон.

При растворении хингидрона образуется эквимолярная смесь хиона и гидрохиона, 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.

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 платиноводородный электрод, на поверхности которого устанавливается равновесие

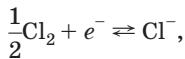


Потенциал водородного электрода (рис. 6.6) — это ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2, (p = 1) | \text{H}_3\text{O}^+ (a_{\text{H}^+} = 1) :: \text{H}_3\text{O}^+ (a_{\text{H}^+}) | \text{H}_2 (p), \text{Pt}$.

Если в правой части цепи положить $a_{H^+} = 1$ и $p_{H_2} = 1$, то цепь окажется полностью симметричной и ее ЭДС должна равняться нулю. Следовательно,

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}.$$

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



а уравнение Нернста для его потенциала принимает вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

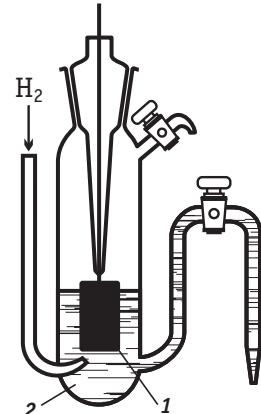


Рис. 6.6. Схема водородного электрода:

1 — пластина из платинированной платины; 2 — раствор кислоты

6.5. Концепция электронного равновесия на границе металл/раствор

Различные типы электролов 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):

$$E_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e, \quad (6.5.1)$$

где E_e^0 — стандартный потенциал, отвечающий единичной активности сольватированных электронов.

Концепция электронного равновесия была впервые сформулирована в начале XX в. и впоследствии детально развита.

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



где $M(p)$ — атом металла в растворе; $M^+(p)$ 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 (6.5.А)–(6.5.В) соответственно записываются в виде

$$\mu_M^M = \bar{\mu}_{M^+}^p + \bar{\mu}_e^p; \quad \mu_M^M = \bar{\mu}_{M^+}^M + \bar{\mu}_e^M \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_{M^+}^M = \bar{\mu}_{M^+}^p, \quad (6.5.2)$$

откуда непосредственно следует, что

$$\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_e^p. \quad (6.5.3)$$

Следовательно,

$$\mu_e^M - F\varphi^M = \mu_e^p - F\varphi^p \quad \text{и} \quad \Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^p = \frac{\mu_e^M - \mu_e^p}{F} = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln a_e.$$

Это уравнение, записанное в относительной водородной шкале потенциалов, принимает вид формулы (6.5.1).

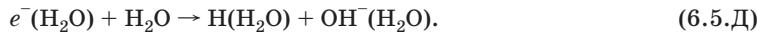
В водных растворах величина E_e^0 соответствует изменению стандартной свободной энергии Гиббса для реакции



Величину ΔG_Γ^0 для реакции (6.5.Г) можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_\Gamma^0 = \frac{1}{2} \Delta G_{\text{дисс}}^{0, \text{H}_2} + \mu_H^{0, \text{H}_2\text{O}} - \Delta G_\text{д}^0, \quad (6.5.4)$$

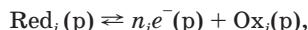
где $\Delta G_{\text{дисс}}^{0, \text{H}_2}$ — стандартная свободная энергия диссоциации H_2 в газовой фазе; $\mu_H^{0, \text{H}_2\text{O}}$ — стандартная свободная энергия гидратации атома водорода; $\Delta G_\text{д}^0$ — стандартная свободная энергия реакции



Расчет с использованием формул (6.2.6) и (6.5.4) дает $E_e^0 = -2,87 \text{ В}$.

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»: $L_M = a_{M^{z+}}^v a_e^{v_-}$, где $v_- = z_+$.

Когда помимо основного равновесия (6.5.А) 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 $K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_e}{a_{\text{Cu}^+}}$, запишем:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{L}{a_e^2}; \quad a_{\text{Cu}^+} = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_e}{K} = \frac{L}{K a_e} \quad \text{и} \quad \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = \frac{K}{a_e}. \quad \text{Следовательно,}$$

электродные потенциалы трех выбранных систем можно представить в виде

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

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

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

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

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

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

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

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. 6.1), из полученных соотношений рассчитаем L и K :

$$L = \exp \frac{2F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0)}{RT} = 4,10 \cdot 10^{-109};$$

$$K = \exp \frac{F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0)}{RT} = 8,23 \cdot 10^{-52}.$$

Таким образом, в обычных условиях концентрация сольватированных электронов в водном растворе оказывается исчезающей 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 $[\text{M}^{z+}] [e^-]^{v_-} = L$ и в силу электронейтральности $[e^-] = v_- [\text{M}^{z+}]$. На границе Cu/H₂O в идеально чистых условиях (т. е. в отсутствие каких-либо примесей), согласно полученным выше данным, находим: $[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{L/4} = 4,68 \cdot 10^{-37}$ моль/л и $[e^-] = 2 \cdot \sqrt[3]{L/4} = 9,36 \cdot 10^{-37}$ моль/л. Этим концентрациям ионов Cu²⁺ и гидратированных электронов отвечает равновесный потенциал $E_p^{(\text{Cu}|\text{H}_2\text{O})} = -0,738$ В, который можно рассчитать также по формуле

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

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 образом, концепция электронного равновесия имеет не столько практическое, сколько методологическое значение. Вместе с тем в таких растворителях, как жидкий аммиак и гексаме-

тилфосфортиамид, сольватированные электроны вполне устойчивы, так что их концентрация может быть достаточно высокой для того, чтобы реально определять электродные равновесия.

Если в правильно разомкнутой электрохимической цепи (см. рис. 6.2, *a*) на всех трех фазовых границах M_1/M_2 , $M_2/\text{раствор}$ и $\text{раствор}/M_1$ 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 $\bar{\mu}_e^p$ 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 — неодинаковы. 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 (6.5.1), 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.

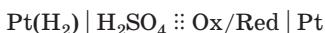
Чтобы строго определить равновесную электрохимическую цепь, кроме условия электрохимического равновесия на каждой фазовой границе дополнительно указывают, что ЭДС цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока (см. раздел 6.2). При подключении этой внешней разности потенциалов происходит компенсация электрическим полем градиента химического потенциала электронов в электролите. В этих условиях, несмотря на различие концентраций электронов в растворе у двух электродов, направленное перемещение электронов оказывается невозможным. 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 сольватиро-

ванных электронов от одного электрода к другому можно пренебречь вследствие их исчезающие малых концентраций. Однако в некоторых растворителях (жидкий аммиак, гексаметилфосфортиамид) у электрода из щелочного металла равновесная концентрация 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 электролов с труднорастворимыми солями или оксидами (электролы второго и третьего рода). В самом деле, в цепи $\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ (см. рис. 6.3) концентрация ионов Cl^- у двух электролов, строго говоря, неодинакова: благодаря собственной растворимости AgCl ($L_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль $^2/\text{л}^2$) она выше у правого электрода. При концентрации HCl выше 10^{-3} моль/л этим различием можно пренебречь. Однако, как показывает расчет, при $c_{\text{HCl}} = 10^{-4}$ моль/л концентрация ионов Cl^- у правого электрода приблизительно на 1% выше, чем у левого, а при $c_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л отношение $[\text{Cl}^-]$ у двух электролов 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 (6.2.5)] примерно на -44 мВ. Указанные эффекты будут проявляться тем сильнее, чем больше значение L_s используемой труднорастворимой соли.

Концепция электронного равновесия на границе электрол/раствор позволяет понять, почему, в согласии с выводами термодинамики, равны ЭДС цепей с различными гальваническими потенциалами:



и



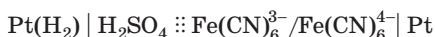
где Ox/Red — окислительно-восстановительная пара, компоненты которой химически не взаимодействуют с золотом и платиной.

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.

6.6. Классификация электрохимических цепей

Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам: 1) по источнику электрической энергии (физические, концентрационные, химические); 2) по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов (соответственно, цепи с переносом и без переноса).

В *физическими 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.

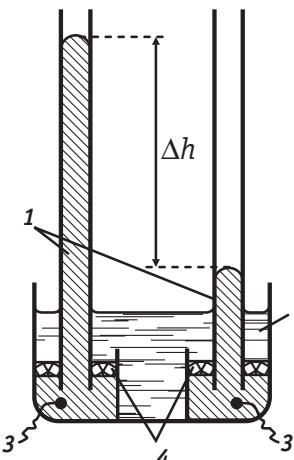
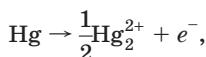


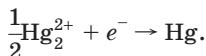
Рис. 6.7. Схема гравитационной электрохимической цепи: 1 — ртуть; 2 — раствор соли ртути; 3 — впаянные в стекло токоотводы; 4 — керамические диафрагмы, проницаемые для ионов Hg_2^{2+} и непроницаемые для металлической ртути

Аллотропические цепи — это цепи, в которых менее устойчивое состояние одного электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации данного материала.

Гравитационные цепи были впервые реализованы российским электрохимиком Р. А. Колли (1875 г.). Гравитационная цепь из двух ртутных электродов в растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ представлена на рис. 6.7. Левый электрод с более высоким уровнем ртути обладает большим запасом потенциальной энергии по сравнению с правым электродом. Этот избыток потенциальной энергии в расчете на 1 г·экв металлической ртути составляет $M_{\text{Hg}}g\Delta h / 1000$, где M_{Hg} — молекулярная масса ртути; g — ускорение силы тяжести; Δh — разность уровней ртути. 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 заряда 1 фараадей (~ 96500 Кл) и электрической работе EF . Поскольку источником этой энергии является потенциальная энергия $M_{\text{Hg}}g\Delta h / 1000$, то ЭДС гравитационной цепи

$$E = \frac{M_{\text{Hg}}g\Delta h}{1000F}. \quad (6.6.1)$$

Из уравнения (6.6.1) при $\Delta h = 1$ м получаем:

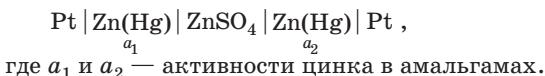
$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1}{10^3 \cdot 9,65 \cdot 10^4} \approx 2,04 \cdot 10^{-5} (\text{В}) = 20,4 (\text{мкВ}).$$

Эксперимент подтверждает этот результат. Из-за столь малых величин E гравитационные цепи не имеют практического значе-

ния. Они представляют интерес как пример, иллюстрирующий законы превращения энергии.

В *концентрационных цепях* оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе участников окислительно-восстановительных процессов; они отличаются только концентрацией компонентов Ох или Red. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями одних и тех же химических компонентов. Концентрационные цепи можно приготовить: из амальгам разных концентраций в одном и том же растворе; из одинаковых электродов первого, второго или третьего рода, находящихся в растворах разной концентрации; из одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях газов.

Различают концентрационные цепи без переноса, т. е. без границы между двумя растворами, 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 протекают процессы



Суммируя все гальвани-потенциалы в рассматриваемой цепи, получаем для ЭДС следующее простое выражение:

$$E = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Am}1} \varphi + \Delta_{\text{Am}_1}^{\text{p}} \varphi + \Delta_{\text{p}}^{\text{Am}2} \varphi + \Delta_{\text{Am}_2}^{\text{Pt}} \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Этот же результат можно получить проще, если воспользоваться формулой (6.4.1) для потенциала двух амальгамных электродов, включенных друг против друга:

$$E = -E_1 + E_2 = -\left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_1}\right) + \left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_2}\right) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_1}{a_2}\right).$$

Рассмотрим теперь концентрационные цепи, которые содержат два раствора одинакового состава, но различной концентрации. Цепь с переносом можно построить следующим образом:



где оба электрода первого рода обратимы по катионам M^{z_+} . Из условия равновесия на левой границе

$$\bar{\mu}_+^{\text{M}} = \bar{\mu}_+^{\text{p1}} \quad \text{или} \quad \mu_+^{\text{M}} + z_+ F \phi^{\text{M}} = \mu_+^{0(\text{p})} + RT \ln a_{+(1)} + z_+ F \phi^{\text{p1}}$$

получаем для гальванического потенциала $\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \phi$:

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \phi = \phi^{\text{p1}} - \phi^{\text{M}} = \frac{1}{z_+ F} (\mu_+^{\text{M}} - \mu_+^{0(\text{p})} - RT \ln a_{+(1)}).$$

Для гальванического потенциала на правой границе имеем:

$$\Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \phi = \frac{1}{z_+ F} (-\mu_+^{\text{M}} + \mu_+^{0(\text{p})} + RT \ln a_{+(2)}).$$

Сумма этих гальванических потенциалов равна

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \phi + \Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \phi = \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}}. \quad (6.6.2)$$

Чтобы получить разность потенциалов на концах цепи (6.6.A), к сумме гальванических потенциалов $\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \phi + \Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \phi$ нужно прибавить диффузионный потенциал на границе двух растворов $\Delta \phi_{\text{дифф}} = \Delta_{\text{p1}}^{\text{p2}} \phi$. Для расчета $\Delta \phi_{\text{дифф}}$ воспользуемся общей формулой (6.2.15), которая для рассматриваемой системы принимает вид

$$\Delta_{\text{p1}}^{\text{p2}} \phi = -\frac{RT}{F} \left(\int_{\text{I}}^{\text{II}} \frac{t_+}{z_+} d \ln a_+ - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \frac{t_-}{|z_-|} d \ln a_- \right). \quad (6.6.3)$$

Если предположить, что концентрации двух растворов отличаются не очень сильно или оба раствора достаточно разбавлены, и, следовательно, можно принять постоянными числа переноса в переходной зоне на границе двух растворов, то из уравнения (6.6.3) находим:

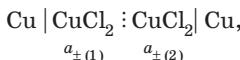
$$\Delta_{\text{p1}}^{\text{p2}} \phi = -\frac{RT}{F} \left(-\frac{t_+}{z_+} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} + \frac{t_-}{|z_-|} \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right). \quad (6.6.4)$$

Складывая уравнения (6.6.2) и (6.6.4) и подставляя при этом $z_+ = n/v_+$ и $|z_-| = n/v_-$, где $n = z_+v_+ = |z_-|v_-$, получаем для разности потенциалов на концах цепи (6.6.А):

$$E = \Delta_M^{p1}\varphi + \Delta_{p1}^{p2}\varphi + \Delta_{p2}^M\varphi = \frac{RT}{nF} \left[(1-t_+)v_+ \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} + t_-v_- \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right] = \\ = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{s2}}{a_{s1}} = t_- \frac{vRT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}, \quad (6.6.5)$$

где $a_s = a_{+}^{v_+} a_{-}^{v_-}$ — активность соли; $a_{\pm} = \sqrt{a_s}$ — средняя активность.

В качестве примера цепи (6.6.А) можно привести цепь

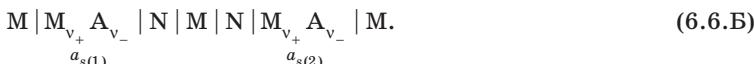


для которой $v = 3$, $n = 2$, а потому, согласно формуле (6.6.5),

$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

При работе цепи (6.6.А), когда $a_{s2} > a_{s1}$, $E > 0$, следовательно, на правом электроде идет катодный процесс выделения металла. Если через цепь прошел заряд ~ 96500 Кл, то за счет электролиза из правого раствора будет удален $1 \text{ г} \cdot \text{экв}$ катионов. Но через границу двух растворов в правую часть цепи перейдет t_+ $\text{г} \cdot \text{экв}$ катионов, так что суммарная убыль катионов из правого раствора составит $1 - t_+ = t_-$ $\text{г} \cdot \text{экв}$. Одновременно из правого раствора в левый перейдет t_- $\text{г} \cdot \text{экв}$ анионов. Таким образом, прохождение через цепь 1 фарадея электричества сопровождается убылью t_- $\text{г} \cdot \text{экв}$ соли из правого раствора. Аналогичный анализ процессов в левой части цепи показывает, что при прохождении через цепь 1 фарадея электричества здесь возникает t_- $\text{г} \cdot \text{экв}$ 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 (6.6.А) протекают в обратном направлении.

Если в растворе соли $M_{v_+} A_{v_-}$ может работать не только электрод первого рода, обратимый по катионам, но и электрод второго рода, обратимый по анионам, можно построить концентрационную цепь без переноса, содержащую два раствора соли $M_{v_+} A_{v_-}$ различной концентрации:



Здесь N — электрод второго рода, обратимый по анионам A^{z_-} , т. е. труднорастворимая соль с анионом A^{z_-} и соответствующий металл.

Цепь (6.6.Б) по существу представляет собой последовательное соединение двух противоположно направленных цепей без переноса

$$M | M_{v_+} A_{v_-} | N | M, \quad (6.6.B)$$

которые отличаются только концентрацией раствора. ЭДС цепи (6.6.В) легко получить, если воспользоваться общими формулами (6.4.1) и (6.4.2) для потенциалов электродов первого и второго рода (соответственно E_I и E_{II}):

$$\begin{aligned} E = E_{II} - E_I &= \left(E_{II}^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_- \right) - \left(E_I^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_+ \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \left(\frac{v_-}{n} \ln a_- + \frac{v_+}{n} \ln a_+ \right) = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_s = \\ &= E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_\pm. \end{aligned} \quad (6.6.6)$$

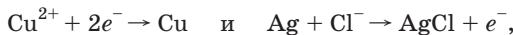
Следовательно, для разности потенциалов на концах цепи (6.6.Б) получаем формулу

$$\begin{aligned} E = E_1 - E_2 &= \left(E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_{\pm(1)} \right) - \left(E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_{\pm(2)} \right) = \\ &= \frac{vRT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \end{aligned} \quad (6.6.7)$$

Например, для цепи

$$\begin{gathered} Cu | CuCl_2 | AgCl, Ag | Cu | Ag, AgCl | CuCl_2 | Cu \\ a_{\pm(1)} \qquad \qquad \qquad a_{\pm(2)} \\ E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \end{gathered}$$

Если $a_{\pm(2)} > a_{\pm(1)}$, то в правой части цепи идут электродные процессы



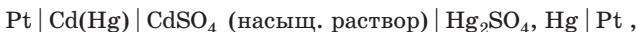
в результате которых уменьшается концентрация $CuCl_2$ в правом растворе. В левой части цепи идут обратные процессы, приводящие к увеличению концентрации $CuCl_2$ в левом растворе. Таким образом, общим результатом работы концентрационной цепи типа (6.6.Б) также является выравнивание концентраций двух растворов. Во всех разновидностях концентрационных цепей

пей ЭДС, выраженная в вольтах, оказывается при $T = 298$ К примерно равной

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

В **химических цепях** источником электрической энергии является свободная энергия химической реакции, протекающей в электрохимической системе. Рассмотренная выше цепь типа (6.6.B) обобщает свойства химических цепей без переноса. Один из электродов таких цепей должен быть обратимым по катиону, а другой — по аниону.

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 элемента Вестона при температуре 20°C равна $1,0183$ В, а температурный коэффициент $dE/dT = -4 \cdot 10^{-5}$ В/град.

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 удается, во-первых, из-за невозможности точного определения диффузионного потенциала и, во-вторых, из-за неизбежной замены 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

$$E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) + \Delta\phi_{\text{дифф.}}$$

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, соглас-

но формуле Гендерсона (6.2.18) для диффузионного потенциала, имеем:

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{\text{ZnSO}_4}^0}{\Lambda_{\text{CuSO}_4}^0} \approx 0,059 \lg \frac{133,5}{134} \approx -9,5 \cdot 10^{-5} (\text{В}),$$

где Λ^0 — предельная эквивалентная электропроводность.

Таким образом, при 25°C и $c_{\text{ZnSO}_4} = c_{\text{CuSO}_4}$ разность потенциалов на концах элемента Даниэля — Якоби приближенно равна

$$E \approx 1,100 + 0,029 \lg \frac{f_{\pm(\text{CuSO}_4)}}{f_{\pm(\text{ZnSO}_4)}} - 0,0001 \approx 1,10 (\text{В}).$$

В заключение этого раздела приведем общий подход, использование которого позволяет избежать рассмотрения гальванических потенциалов и соответствующих равновесий на единичных границах раздела при сопоставлении ЭДС цепей. Этот подход включает следующие положения (правила).

1. ЭДС цепи — это потенциал правого электрода относительно левого.
2. Предполагается, что на правом электроде происходит присоединение электрона к участвующему в электродном процессе компоненту (восстановление), а на левом — анодный процесс с переходом электрона на металл. Если же в реальной системе происходят обратные процессы, то найденная величина E окажется отрицательной.
3. Предполагается, что на границе двух растворов в цепях с переносом катионов в количестве $t_+ v_+$ переходят слева направо, а анионы в количестве $t_- v_-$ — справа налево. При противоположном направлении переноса величина E окажется отрицательной.
4. Сложением всех процессов с учетом условия равенства чисел электронов, возникающих на левом электроде и расходуемых на правом, получают суммарную химическую реакцию, для которой $\Delta G = \sum_f (v_f \mu_f) - \sum_i (v_i \mu_i)$. Индексы i и f обозначают здесь соответственно незаряженные исходные вещества и продукты реакции.
5. ЭДС цепи определяют по формуле $E = -\Delta G / nF$, подставляя в нее полученное выражение для ΔG суммарной реакции в данной электрохимической цепи. При этом, если реакция идет самопроизвольно, то $\Delta G < 0$ и $E > 0$. В противном случае $\Delta G > 0$ и $E < 0$.

В качестве примера использования перечисленных правил рассмотрим цепь без переноса



и концентрационную цепь с переносом



В цепи (6.6.Г) на правом электроде протекает реакция $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, а на левом электроде $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Чтобы скомпенсировать число электронов, умножаем первую реакцию на 2 и после сложения со второй получаем суммарную химическую реакцию $2\text{AgCl} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$, записанную в расчете на два электрона. Для этой реакции $\Delta G = 2\mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{ZnCl}_2} - 2\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Zn}}$, а потому

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{2\mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{ZnCl}_2} - 2\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Zn}}}{2F} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnCl}_2} = \\ = E^0 - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm},$$

где $E^0 = \frac{2\mu_{\text{AgCl}} + \mu_{\text{Zn}} - 2\mu_{\text{Ag}}}{2F}$; a_{\pm} — средняя активность раствора ZnCl_2 .

Поскольку реакция восстановления хлорида серебра металлическим цинком протекает самопроизвольно, то $\Delta G < 0$, и для цепи (6.6.Г) $E > 0$.

В цепи (6.6.Д) на правом электроде протекает реакция $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$, в результате которой в правом растворе (p2) в расчете на два фарадея электричества количество ионов Zn^{2+} уменьшится на 1 моль. Такое же количество ионов Zn^{2+} возникнет в левом растворе (p1) в результате электродной реакции $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Одновременно через разделительную пористую перегородку из левого раствора должно перейти в правый t_+ моль ионов Zn^{2+} , а из правого в левый — $2t_-$ моль ионов Cl^- . В итоге в расчете на два фарадея электричества концентрация ионов Zn^{2+} в левом растворе увеличится на $1 - t_+ = t_-$ моль, а в правом растворе на столько же уменьшится. Учитывая одновременный перенос $2t_-$ моль анионов Cl^- через границу двух растворов, приходим к выводу о том, что суммарный процесс в цепи (6.6.Д) в расчете на два электрона можно записать в виде $t_- \text{ZnCl}_2(\text{p2}) \rightarrow t_- \text{ZnCl}_2(\text{p1})$. А потому

$$\Delta G = t_- \mu_{\text{ZnCl}_2}^{(\text{p1})} - t_- \mu_{\text{ZnCl}_2}^{(\text{p2})} = t_- RT \ln \frac{a_1}{a_2},$$

и для ЭДС цепи (6.6.Д) получаем:

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = \frac{t_- RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{3t_- RT}{2F} \ln \frac{a_\pm^{(p2)}}{a_\pm^{(p1)}}.$$

Нетрудно убедиться, что точно такой же результат получается из общего уравнения (6.6.5) при $v = 3$ и $n = 2$.

6.7. 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 (6.6.В). Как следует из уравнений (6.4.1) и (6.4.2), ЭДС такой цепи можно представить в виде

$$E = E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} \ln \gamma_\pm, \quad (6.7.1)$$

где $L = \sqrt{v_+^v v_-^v}$; m — моляльность раствора соли $M_{v_+} A_{v_-}$.

Уравнение (6.7.1) при заданном значении m содержит две неизвестные величины: E^0 и γ_\pm .

Для их определения строят график зависимости

$$\left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) \right] = E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln \gamma_\pm \text{ от } \sqrt{m}.$$

При малых концентрациях соли $M_{v_+} A_{v_-}$ зависимость $\lg \gamma_\pm$ от \sqrt{m} прямолинейна, так как, согласно предельному закону Дебая — Хюккеля,

$$\lg \gamma_\pm \equiv \lg f_\pm^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J} \equiv -|z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v \rho_0}{2} |z_+ z_-| m}, \quad (6.7.2)$$

где ρ_0 — плотность растворителя.

Экстраполяция прямолинейного участка зависимости $\left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) \right]$ от \sqrt{m} к $m = 0$ отсекает на оси ординат величину E^0 , поскольку при $m = 0$ $\gamma_\pm = 1$ и $\ln \gamma_\pm = 0$.

На рис. 6.8 представлено определение стандартного потенциала на примере цепи $Pt, H_2 | HCl | Hg_2Cl_2, Hg | Pt$.

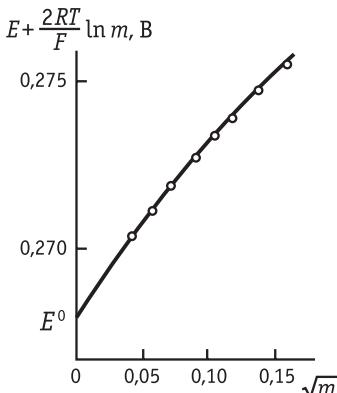


Рис. 6.8. Графический метод определения стандартного потенциала каломельного электрода по измерениям ЭДС

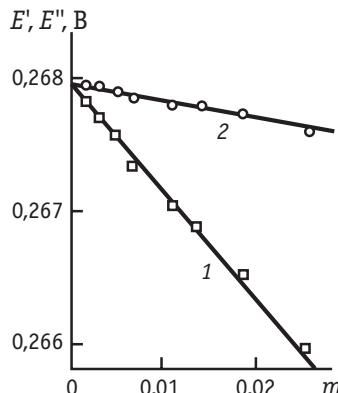


Рис. 6.9. Уточненный графический метод определения стандартного потенциала каломельного электрода по измерениям ЭДС:

1 — с учетом 3-го приближения теории Дебая — Хюкеля; 2 — с одновременным учетом 2-го и 3-го приближений теории Дебая — Хюкеля

Если измерения ЭДС выполнены с очень высокой точностью, то имеет смысл проводить экстраполяцию зависимостей

$$E' = \left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} 2,3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v\rho_0}{2}} |z_+ z_-| m \right] \text{ от } m$$

или

$$E'' = \left[E - \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} \frac{2,3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v\rho_0}{2}} |z_+ z_-| m}{1 + Ba \sqrt{\frac{v\rho_0}{2}} |z_+ z_-| m} \right] \text{ от } m.$$

Как видно из рис. 6.9, эти зависимости линейны в широком интервале концентраций, что является следствием 3-го приближения теории Дебая — Хюкеля [см. уравнение (3.3.11)]. Но более существенно то, что во всем интервале концентраций (до $m = 0,03$) величина E'' изменяется всего на 0,3 мВ. Таким образом, экстраполяцией в координатах $E'' — m$ удается определить стандартный потенциал с точностью до 0,01 мВ. После нахождения E^0 средние коэффициенты активности для любой концентрации m можно рассчитать по уравнению (6.7.1).

Для определения чисел переноса используют разность потенциалов на концах концентрационной цепи с переносом типа (6.6.А). Если известны коэффициенты активности (а следователь-

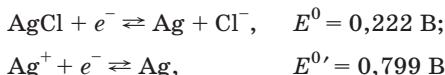
но, и значения a_{\pm}) в исследуемых растворах, то число переноса аниона t_- можно рассчитать по уравнению (6.6.5). При этом концентрации двух растворов m_1 и m_2 не должны сильно отличаться друг от друга; тогда найденные числа переноса t_- и $t_+ = 1 - t_-$ будут соответствовать средней концентрации $m = \sqrt{m_1 m_2}$. При определении чисел переноса методом ЭДС необязательно заранее знать коэффициенты активности в исследуемых растворах. В этом случае для двух заданных и не сильно различающихся концентраций исследуемого раствора проводят измерения разности потенциалов в цепях (6.6.А) и (6.6.Б). Из уравнений (6.6.5) и (6.6.7) следует, что отношение ЭДС этих цепей равно t_- .

Знание стандартных потенциалов позволяет легко рассчитывать произведение растворимости труднорастворимой соли или оксида. Как следует из уравнения (6.4.2), для потенциала электрода второго рода произведение растворимости соли $M_{v_+} A_{v_-}$ можно рассчитать по формуле

$$L_s = a_{v_+}^{v_+} a_{v_-}^{v_-} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E^0 - E^{0'}) \right], \quad (6.7.3)$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода второго рода, на котором идет процесс $M_{v_+} A_{v_-} + ne^- \rightleftharpoons v_+ M + v_- A^{z-}$; $E^{0'}$ — стандартный потенциал электрода первого 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. 6.1, имеем:



Таким образом,

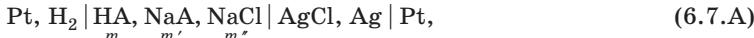
$$\lg L_{\text{AgCl}} = \frac{0,222 - 0,799}{0,0592} = -9,75 \quad \text{и} \quad L_{\text{AgCl}} \approx 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Как было показано в разделе 6.5, 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

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (6.7.4)$$

Для нахождения K_d собирают следующую электрохимическую цепь без переноса:

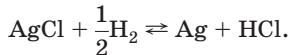


где NaA — растворимая и полностью диссоциирующая натриевая соль кислоты HA .

На электродах в цепи (6.7.A) протекают обратимые процессы



что в сумме дает химическую реакцию



Следовательно, ЭДС цепи (6.7.A) равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (6.7.5)$$

где стандартная ЭДС E^0 — та же самая [см. уравнение (6.2.7)], что и в цепи



Исключая из уравнений (6.7.4) и (6.7.5) величину a_{H^+} , получаем:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(K_{\text{d}} \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{A}^-}} \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{d}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}, \end{aligned} \quad (6.7.6)$$

где

$$m_{\text{A}^-} = m' + m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{HA}} = m - m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{Cl}^-} = m''. \quad (6.7.7)$$

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 (6.7.6) следует:

$$f(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m m''}{m'} = - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{d}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}. \quad (6.7.8)$$

Экстраполяция функции $f(J)$ к общей ионной силе раствора $J = 0$ дает $-\frac{RT}{F} \ln K_{\text{d}}$, так как при $J = 0$ $\gamma_{\text{HA}} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{A}^-} = 1$, и последний член уравнения (6.7.8) обращается в нуль. В следующем приближении после нахождения K_{d} оценивают концентрацию ионов водорода, пользуясь приближенной формулой

$$m_{\text{H}^+} \approx K_{\text{d}} \frac{m}{m'}.$$

Затем рассчитывают величины m_{A^-} и m_{HA} по соотношениям (6.7.7), подставляют их в уравнение (6.7.6) и повторяют определение K_d методом экстраполяции функции

$$f'(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(m - m_{H^+})m''}{m' + m_{H^+}}$$

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 электроды, обратимые относительно лиганда или ионов водорода (для процессов типа $M^{z+} + iHx \rightleftharpoons MX_i + iH^+$). В таблицах стандартных потенциалов для водных растворов обычно опускают при записи равновесий молекулы воды, входящие в состав комплексных ионов. На самом деле обозначения $Ni(2+)$, $Pb(2+)$ и т. д. относятся именно к аквакомплексам, константы устойчивости которых обычно не слишком велики.

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 $K_n = \frac{[MX_n]}{[M^{z+}] [X]^n}$. Цепь без переноса, состоящая из амальгамного

электрода $M(Hg)$, обратимого по ионам M^{z+} , и какого-либо электрода сравнения в растворе с избытком фона, имеет ЭДС

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}. \quad (6.7.9)$$

Обозначим исходную концентрацию ионов M^{z+} в растворе через $c_{M^{z+}}$, а исходную концентрацию ионов X — через c_X . Тогда

$$[\text{MX}_n] = c_{\text{M}^{z+}} - [\text{M}^{z+}] \quad \text{и} \quad [\text{X}] = c_{\text{X}} - nc_{\text{M}^{z+}}, \text{ а} \quad [\text{M}^{z+}] = \frac{c_{\text{M}^{z+}}}{1 + K_n[\text{X}]^n}.$$

Если концентрация ионов 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 (6.7.9) получим:

$$E = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{M}^{z+}}}{[\text{M}]} - \frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{nRT}{zF} \ln(c_{\text{X}} - nc_{\text{M}^{z+}}). \quad (6.7.10)$$

Таким образом, зная $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0$, можно из зависимости E от $\ln(c_{\text{X}} - nc_{\text{M}^{z+}})$ определить константу устойчивости K_n .

На основе измерения ЭДС разработаны способы определения ступенчатых констант устойчивости при ступенчатом комплексообразовании (И. Леден, Л. Силлен), а также подходы к исследованию равновесий в сложных системах, в которых многоступенчатое комплексообразование сопровождается протонированием связанных и/или свободных лигандов.

Специального рассмотрения заслуживает более простой случай, при котором в равновесии участвуют комплексные ионы одинакового состава, образованные центральным ионом в различных степенях окисления. На примере приведенных в табл. 6.1 значений E^0 для систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ видно, что различия достигают сотен мВ. Соответствующие стандартные потенциалы для комплексных ионов (E_k^0) и слабых аква-комплексов ($E_{\text{M}^{z+}/\text{M}^{z'}}^0$) связаны соотношением

$$E_k^0 = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}^{z'}}^0 + \frac{RT}{(z-z')F} \ln \frac{\beta'}{\beta}, \quad (6.7.11)$$

где β и β' — общие константы устойчивости (при записи этого уравнения фактически принимают, что отношение констант устойчивости окисленной и восстановленной форм аквакомплексов близко к единице); z' — заряд комплексного иона с учетом знака.

Если число лигандов в устойчивых комплексах, образуемых ионами в разных степенях окисления, одинаково, то смещение равновесного потенциала определяется, в соответствии с уравнением (6.7.11), только отношением констант устойчивости окисленной и восстановленной форм комплекса. Поскольку в подавляющем большинстве случаев ионы переходных металлов образуют наиболее устойчивые комплексы в высоких степенях окисления, смещение потенциала при переходе от аквакомплексов к прочным комплексам с другими лигандами происходит в

сторону более отрицательных значений. Из этого правила имеются, однако, некоторые исключения: например, бипиридиновые и фенантролиновые комплексы Fe^{2+} являются более прочными, чем продукты их одноэлектронного окисления, вследствие некоторых особенностей электронного строения, и для таких комплексов стандартные потенциалы имеют положительные значения, более высокие, чем для аквакомплексов.

Наиболее наглядно эффекты комплексообразования можно проиллюстрировать на примере растворов комплексов кобальта. Для аквакомплексов (переход $2+/3+$) стандартный потенциал существенно выше потенциала кислородной реакции, поэтому в отсутствие комплексообразователей в водных растворах всегда устойчив только Co^{2+} . В то же время в присутствии разнообразных лигандов стандартные потенциалы в этой системе смещаются в сторону более отрицательных значений на 1,0–1,5 В и иногда оказываются даже более отрицательными, чем стандартный водородный потенциал.

Из уравнения (6.7.11) следует, что обсуждаемое смещение равновесного потенциала при комплексообразовании тем сильнее, чем сильнее различие констант устойчивости комплексов в окисленной и восстановленной формах. Например, для упомянутой выше системы $\text{Co}^{2+/3+}$ это различие может достигать 20–30 порядков.

Одним из следствий уравнения (6.7.11), применимого к любым видам комплексных соединений (в том числе и к ионным ассоциатам), является зависимость равновесного потенциала редокс-системы от концентрации электролита фона. При этом, если такие комплексы (ассоциаты) являются внешнесферными, т. е. стабилизируются только электростатическими взаимодействиями, величина константы устойчивости определяется в первую очередь зарядами взаимодействующих ионов. В частности, для ферро-феррицианидной системы, вследствие более высоких констант устойчивости ионных пар с катионами щелочных металлов для восстановленной формы с зарядом –4, наблюдается смещение равновесного потенциала с ростом концентрации фонового электролита в сторону более положительных значений.

Следует, однако, иметь в виду, что величины стандартных потенциалов дают информацию лишь о возможности тех или иных процессов, тогда как в реальных условиях эти процессы могут не обнаруживаться из-за чрезвычайно малой скорости их протекания.

6.8. Мембранные равновесия и мембранный потенциал

В разделе 6.2 была рассмотрена проблема диффузионного скачка потенциала на границе двух растворов и показано, что эта величина чувствительна к концентрации и природе контактирующих растворов электролитов. Чаще всего для расчета диффузионного потенциала используют уравнение (6.2.15), интегрирование которого проводят в предположении о постоянстве чисел переноса и коэффициентов активности ионов внутри мембраны. Существуют и более сложные модели для расчета диффузионного потенциала, учитывающие специфику состояния ионов в мембранах.

Большой практический и теоретический интерес вызывают электрохимические цепи, в которых растворы электролитов разделены мембраной, проницаемой не для всех присутствующих в растворах ионов. Такая селективная проницаемость приводит к неоднородному распределению ионов в системе раствор/мембрана/раствор и (при неравных подвижностях присутствующих ионов) к возникновению трансмембранных разности потенциалов. В случае мембраны, проницаемой только для одного иона, устанавливается равновесие, исследование которого впервые предпринял Ф. Доннан. Основы термодинамики явлений, возникающих при наличии в системах полупроницаемых мембран, были заложены Дж. Гиббсом.

Рассмотрим границу двух растворов: CA + RA и CA (рис. 6.10), причем ион R⁺ — органический катион, который вследствие большого размера не может проникать через разделяющую растворы мембрану. Ионы C⁺ и A⁻ вместе со своими сольватными оболочками, а также молекулы растворителя дифундируют через мембрану до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие. Из условия электронейтральности растворов следует:

$$c_{+}^{(1)} + c_{R}^{(1)} = c_{-}^{(1)}, \quad c_{+}^{(2)} = c_{-}^{(2)} = c, \quad (6.8.1)$$

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 в равновесии

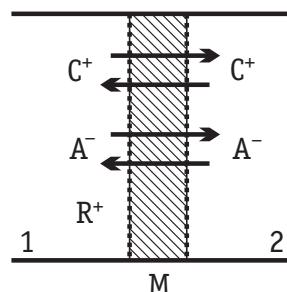
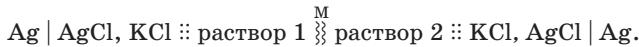


Рис. 6.10. Граница двух растворов CA + RA (1) и CA (2), разделенных полупроницаемой мембраной M

$c_-^{(1)} > c_-^{(2)}$, а $c_+^{(1)} < c_+^{(2)}$. Разница в концентрациях приводит к возникновению разности потенциалов между фазами 1 и 2, которая называется *мембранный* или *доннановой разностью потенциалов*.

Мембранный 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:

$$\bar{\mu}_+^{p1} = \bar{\mu}_+^{p2}; \quad \bar{\mu}_-^{p1} = \bar{\mu}_-^{p2}, \quad (6.8.2)$$

где $\bar{\mu}_+$ и $\bar{\mu}_-$ — электрохимические потенциалы ионов C^+ и A^- .

Используя выражение (6.1.5) для условия электрохимического равновесия, вместо (6.8.2) получим:

$$\mu_+^{p1} + F\phi^{p1} = \mu_+^{p2} + F\phi^{p2}; \quad (6.8.3)$$

$$\mu_-^{p1} - F\phi^{p1} = \mu_-^{p2} - F\phi^{p2}, \quad (6.8.4)$$

где ϕ^{p1} и ϕ^{p2} — внутренние потенциалы фаз 1 и 2.

Складывая уравнения (6.8.3) и (6.8.4), находим:

$$\mu_+^{p1} + \mu_-^{p1} = \mu_+^{p2} + \mu_-^{p2}. \quad (6.8.5)$$

Так как стандартный химический потенциал каждого сорта ионов в обеих фазах одинаков, то из уравнения (6.8.5) вытекает следующее условие доннанового равновесия:

$$a_+^{(1)} a_-^{(1)} = a_+^{(2)} a_-^{(2)}, \quad (6.8.6)$$

или

$$\frac{a_+^{(1)}}{a_+^{(2)}} = \frac{a_-^{(2)}}{a_-^{(1)}}, \quad (6.8.7)$$

где a_+ и a_- — активности ионов C^+ и A^- .

Мембранный (доннанову) разность потенциалов E_D можно получить из уравнений (6.8.3) или (6.8.4), если вместо μ_+ подставить $\mu_+^0 + RT \ln a_+$ или вместо μ_- подставить $\mu_-^0 + RT \ln a_-$:

$$E_D = \phi^{p1} - \phi^{p2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}}. \quad (6.8.8)$$

В уравнение (6.8.8) 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 (6.8.7) и условия электронейтральности (6.8.1). Расчет упрощается, если растворы разбавлены настолько, что можно пользоваться концентрациями вместо активностей и переписать уравнение (6.8.7) в виде

$$\frac{c_+^{(1)}}{c_+^{(2)}} = \frac{c_-^{(2)}}{c_-^{(1)}}. \quad (6.8.9)$$

Из уравнений (6.8.9) и (6.8.1) следует:

$$c_-^{(1)} = \frac{c^2}{c_-^{(1)}} + c_R, \quad (6.8.10)$$

откуда

$$c_-^{(1)} = \frac{c_R + \sqrt{c_R^2 + 4c^2}}{2}. \quad (6.8.11)$$

Индекс «1» у c_R опущен, поскольку ионы R^+ присутствуют только в растворе 1. Подставляя в уравнение (6.8.8) $c_-^{(1)}$ вместо $a_-^{(1)}$ и c вместо $a_-^{(2)}$, имеем:

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_R}{2c} + \sqrt{\left(\frac{c_R}{2c} \right)^2 + 1} \right]. \quad (6.8.12)$$

Если $c_R \gg c$, то уравнение (6.8.12) упрощается:

$$E_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R}{c}. \quad (6.8.13)$$

6.9. Ионоселективные электроды

Принципиальное отличие мембранных электродов от рассмотренных выше электродов первого, второго и третьего рода состоит в том, что на поверхности мембран не протекает никаких окислительно-восстановительных процессов. Тем самым снимается принципиальное препятствие для реализации электродов, обратимых по ионам щелочных, щелочноземельных и других активных металлов. Мембранные электроды, чувствительные к активности определенного иона, называют *ионоселективными электродами*.

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 концентра-

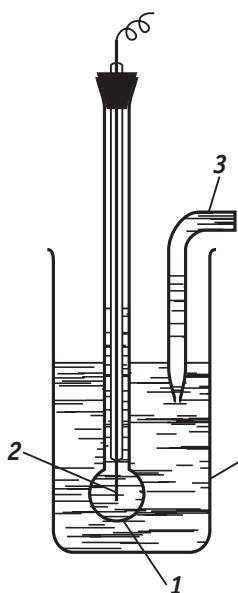
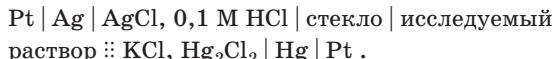


Рис. 6.11. Стеклянный электрод:

1 — стеклянный шарик со стандартным раствором; 2 — серебряная проволока; 3 — мостик, ведущий к стандартному электроду сравнения; 4 — сосуд с исследуемым раствором

ции ионов водорода в растворе. Ф. Габер и З. Клеменсевич, изучив это свойство стеклянной мембранны, сконструировали *стеклянный электрод* (рис. 6.11), который широко применяется для определения pH растворов. Стеклянная трубка оканчивается тонкостенным стеклянным шариком. Внутрь шарика залит стандартный раствор с определенным значением pH, а в раствор погружен металлический электрод. Часто применяют 0,1 М раствор хлороводородной 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 мембранны велико, для измерения разности потенциалов рассматриваемой цепи необходимо применять вольтметр постоянного тока с высокомомным входом (электрометр).

При не слишком больших pH и полном нивелировании диффузионного скачка потенциала разность потенциалов цепи со стеклянным электродом E_{ct} равна

$$E_{ct} = E_{ac} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (6.9.1)$$

где E_{ac} — потенциал асимметрии; a_1 — активность ионов водорода во внутреннем растворе; a_2 — активность ионов водорода в исследуемом растворе.

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. Вели-

чина потенциала асимметрии обычно не превышает нескольких милливольт и зависит от состава стекла и методики изготовления стеклянного шарика.

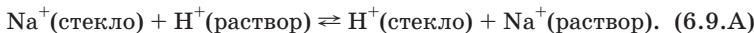
Так как активность ионов водорода во внутреннем растворе сохраняется постоянной, то уравнение (6.9.1) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2, \quad (6.9.2)$$

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 рН.

Уравнение (6.9.2) является хорошим приближением для описания потенциала стеклянного электрода в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах. При низких рН из-за высокой подвижности ионов гидроксония нарушается предположение о нивелировании диффузионного скачка потенциала. При высоких рН наблюдаются отклонения от этого уравнения, значения которых зависят от сорта стекла, природы катионов раствора и рН среды. Эти отклонения называются *щелочной ошибкой стеклянного электрода*. В сильнокислых средах наклон зависимости $E_{\text{ст}}$ — рН также не совпадает с предсказываемым уравнением (6.9.2) (*кислотная ошибка стеклянного электрода*, вызываемая участием анионов кислоты в равновесиях на границе стекла с раствором). Потенциал стеклянного электрода неискажается 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 буферной емкостью, вблизи точки нейтрализации, причем скорость установления $E_{\text{ст}}$ достаточно велика. Стеклянные микроэлектроды позволяют определить рН в небольших объемах жидкости и очень удобны для измерения рН в биологических объектах.

Современная теория стеклянного электрода исходит из представления о том, что потенциал стеклянного электрода является мембранным потенциалом, возникающим в результате ионообменных свойств стекла. Щелочные катионы стекла, например ионы Na^+ , обмениваются с катионами раствора, в частности с ионами водорода:



Граница стекло/раствор оказывается, таким образом, проницаемой только для катионов. Равновесие (6.9.A) устанавливается на обеих сторонах стеклянной мембранны, 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 (6.9.A) только на внешней стороне мембранны.

Число мест стеклянной поверхности, на которых происходит обмен по уравнению (6.9.A), ограничено и постоянно. Поэтому предполагают, что сумма активностей ионов $\text{Na}^+(a'_{\text{Na}^+})$ и $\text{H}^+(a'_{\text{H}^+})$ в стекле также постоянна:

$$a'_{\text{Na}^+} + a'_{\text{H}^+} = a. \quad (6.9.3)$$

Равновесие (6.9.A) можно охарактеризовать константой равновесия

$$K = \frac{a'_{\text{H}^+} a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+} a'_{\text{Na}^+}}. \quad (6.9.4)$$

Из уравнений (6.9.3) и (6.9.4) следует:

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Na}^+} + K a_{\text{H}^+}}{K a}. \quad (6.9.5)$$

Подстановка отношения $\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}}$ в уравнение (6.8.8) дает:

$$E_{\text{ct}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(K a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}). \quad (6.9.6)$$

Уравнение (6.9.6) было получено Б. П. Никольским. Если $K a_{\text{H}^+} \gg a_{\text{Na}^+}$, что выполняется в кислых и нейтральных средах, то

$$E_{\text{ct}} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (6.9.7)$$

Стеклянный электрод в этих условиях селективен только по отношению к ионам водорода. При $a_{\text{Na}^+} \gg K a_{\text{H}^+}$ (щелочная среда)

$$E_{\text{ct}} \approx \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+}. \quad (6.9.8)$$

Стеклянный электрод в этих условиях функционирует как натриевый электрод, и его потенциал не зависит от рН. Уравне-

ние для щелочной ошибки стеклянного электрода ΔE можно получить, если вычесть уравнение (6.9.7) из уравнения (6.9.6):

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a_{H^+} + a_{Na^+}}{K_a_{H^+}}. \quad (6.9.9)$$

Отсюда видно, что щелочная ошибка растет с увеличением a_{Na^+} и pH раствора.

Стеклянный электрод является типичным ионоселективным электродом: в кислой и нейтральной средах он 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 pH от 2 до 14 при температуре до 100–150 °C (в случае соответствующего модифицирования электролита, повышающего температуру кипения раствора). С другой стороны, введение в состав стекла оксидов алюминия и бора в сильной степени увеличивает его катионную функцию. Таким путем удалось создать набор катиончувствительных стеклянных электродов (Б. П. Никольский, М. М. Шульц, Дж. Эйзенман), при помощи которых определяют активность ионов Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Li^+ , Cs^+ и даже органических катионов. Важной характеристикой ионоселективных электродов является *коэффициент электродной селективности*, по величине которого можно судить о возможности количественного определения данного иона на фоне избытка других ионов.

Поскольку часто используемое в аналитической химии утверждение о том, что ионоселективные электроды измеряют активность ионов одного типа, находится в противоречии с фундаментальным термодинамическим запретом, имеет смысл подробнее рассмотреть физический смысл измеряемых величин. Он зависит от конфигурации потенциометрической ячейки — цепи, включающей ионоселективный электрод и электрод сравнения. При конструировании цепи необходимо обеспечить независимость потенциала электрода сравнения от состава исследуемого раствора. Рассмотрим две возможные ситуации на примере измерения pH раствора при помощи стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Первая возможность состоит в том, чтобы поместить электрод сравнения в отдельный сосуд с раствором, концентрация хлорид-ионов в котором фиксирована. Естественно этот раствор дол-

жен иметь электрический контакт с исследуемым раствором, например, через капилляр или пористую мембрану, затрудняющую перемешивание растворов и изменение концентрации хлорид-ионов около электрода сравнения. Если на стеклянной мембране, проницаемой только для одного иона, установилось равновесие, то потенциометрический отклик определяется активностью ионов гидроксония с точностью до диффузационного скачка потенциала на границе двух растворов. Именно пренебрежение этой экспериментально непроверяемой ошибкой и позволяет делать утверждение о возможности измерения активности ионов одного типа.

Вторая возможность появляется при измерении pH в средах с одинаковыми концентрациями хлорид-иона. В этом случае при использовании цепи без дополнительного резервуара около электрода сравнения (то есть без границы двух растворов) величина измеряемого потенциала будет определяться средней активностью $\sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$. Предполагая постоянство активности хлорид-ионов, можно использовать измеряемую величину потенциала для определения изменений активности ионов гидроксония. Такой подход часто используют на практике, хотя сделанное предположение не может быть вполне точным: активность хлорид-иона зависит от состава раствора, в том числе и от концентрации ионов гидроксония.

В обоих случаях удается получать полезную сравнительную информацию об активностях ионов гидроксония в разных растворах непосредственно из измеряемых величин, хотя точное значение pH остается неизмеримым.

В качестве ионообменников и ионселективных электродов широко используются твердые и жидкие полимерные мембранны, кристаллические мембранны из неорганических соединений (например, LaF_3 , Ag_2S), а также гетерогенные мембранны из полимеров и малорастворимых солей. При помощи ионоселективных 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.

Рассмотрим функционирование ионселективного электрода на примере кальциевого электрода с жидкой мембраной, содержащей раствор кальциевой соли додецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате. Эфиры фосфорной кислоты выбраны потому, что фосфатные и полифосфатные ионы образуют с ионами кальция прочные гидрофобные комплексы. В составе комплекса ионы кальция могут диффундировать через мембрану.

Таким образом, мембрана оказывается проницаемой преимущественно для ионов Ca^{2+} . Особый интерес вызывают ионселективные электроды, действие которых основано на связывании определяемых ионов нейтральными макроциклическими молекулами, например молекулами антибиотиков (валиномицина) или полизифиров, а также многими другими супрамолекулярными системами. Такие соединения называют ионофорами. Ионофоры гидрофобны, и поэтому локализуются в гидрофобной части системы (в мембране). Благодаря стерическим особенностям ионофоров или специфическим взаимодействиям ионов с их фрагментами ионофоры селективно связывают в комплексы те или иные ионы. Важным требованиям к ионофорам является определенная стехиометрия образуемых комплексов (как правило, 1:1). Отклонения в откликах ионоселективных электродов на основе ионофоров могут быть обусловлены как образованием комплексов разной стехиометрии, так и ограниченной селективностью.

Ионоселективные электроды на основе ионофоров проще всего реализовать с жидкими мембранами, к которым сейчас относят мембранны на основе полимерных пластифицированных материалов. Такие мембранны готовят из инертного полимера (поливинилхлорида, полиуретана, полиакрилатов и др.) и пластификатора, который является растворителем для ионофоров. Пластифицированные мембранны позволяют варьировать в широких пределах концентрацию ионофора, а также совмещать различные ионофоры в одном сенсорном слое. Достигнутое благодаря этим материалам расширение круга ионоселективных электродов создает, в свою очередь, условия для более детальной проверки различных модельных представлений о селективности мембран.

В качестве мембран наряду с другими полимерами могут выступать и ионообменники, которые рассматривались в главе 5 как твердые полимерные электролиты. Равновесие таких мембранны с жидкой фазой устанавливается только после проникновения молекул растворителя в объем полимера. Молекулы растворителя в объеме мембранны локализуются как непосредственно у некоторых фрагментов полимера, так и в сольватных оболочках ионов. Транспорт ионов и их равновесная концентрация в полимерах существенно зависят от степени сольватации.

Насыщение растворителем сопровождается увеличением объема материала — набуханием. Возможности практического использования полимерных мембран в значительной степени определя-

ются стабильностью их механических свойств при набухании и обратимостью этого процесса. Многие полимеры при набухании переходят в гелеобразное состояние и становятся рентгеноаморфными. Наиболее важную информацию о строении полимерных мембран, в первую очередь — о положении и состоянии молекул растворителя в объеме полимера и о состоянии сольватированных фрагментов полимерного каркаса, получают методами ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии.

При достаточном числе таких фрагментов становится возможным образование молекулярных пор — каналов для транспорта сольватированных ионов. В то же время необходимо, чтобы ионогенные группы (например, сульфогруппы в нафионае) располагались достаточно равномерно вдоль молекулярных каналов. Поэтому чтобы оптимизировать свойства мембран, часто прибегают к сополимеризации различных органических мономеров. Наряду с молекулярными порами в полимерах обычно имеются и макропоры, наличие которых увеличивает площадь контакта мембраны с раствором и способствует более быстрому установлению равновесия. Для набухших мембран характерна бидисперсность пор, т. е. преобладают поры диаметром порядка нанометра и большие (субмикронные) поры, а поры с промежуточными величинами диаметров отсутствуют. Доля малых пор (иногда их называют мезопорами) можно существенно повысить, увеличивая степень спшивания полимера.

Реальные полимеры, в том числе и в гелеобразном состоянии, являются наногетерогенными материалами, т. е. содержат участки разного строения с характерными размерами порядка нанометров. Поэтому количественное описание равновесий в полимерных мембранах представляет собой довольно сложную задачу.

Одной из причин возникновения неоднородности является диполь-дипольное взаимодействие между ионными парами. Ионные пары состоят из ионогенных фрагментов и противоионов. Они располагаются в структуре полимера агрегатами (мультиплетами); обычно из-за стерических ограничений объединяются не более чем по 6–8 пар. В соответствующей области практически отсутствуют незаряженные фрагменты полимерного каркаса.

Мультиплеты могут объединяться в более крупные агрегаты — кластеры размером в десятки нанометров, расположенные на расстояниях нескольких нанометров друг от друга. Это происходит только при достаточной пластичности полимера (гелевые мембранны), высокой концентрации ионогенных групп, а также

при наличии гидрофобных взаимодействий полимерных цепей. Исследования пластической деформации дают важные косвенные сведения о структуре полимерных мембран. При набухании эффект агрегации в мембранах обычно проявляется более ярко, так как возрастает подвижность полимерных цепей, а агрегаты дополнительно стабилизируются водородными связями, причем расстояния между ними увеличиваются.

Неоднородность мембран приводит к отклонениям от линейных зависимостей потенциал — логарифм концентрации. Это связано с различиями концентрации и состояния ионов в разных участках мембран. В первом приближении можно говорить о трех возможных состояниях ионов. Во-первых, это связанные ионы, расположенные в непосредственной близости от ионогенных групп (они ведут себя как ионы в полиэлектролитах, т.е. полной диссоциации не происходит даже при бесконечном разбавлении, см. раздел 3.9). Во-вторых, это свободные ионы, существующие в равновесии с ионогенными фрагментами. Они в основном находятся в объеме крупных пор, и их состояние близко к состоянию в граничащем с мембраной растворе. Наконец, ионы в мембране могут входить в состав ионных пар с низкомолекулярными противоионами, как в концентрированных растворах электролитов (это следует из экспериментальных данных по электропроводности).

Степень диссоциации в мемbrane зависит от температуры, а также от концентрации ионов в растворе. Ее в принципе можно использовать для введения поправок к уравнению (6.8.12). С увеличением степени диссоциации повышается важная характеристика ионообменников — обменная емкость, так как связанные ионы не обмениваются с раствором.

При рассмотрении ионных равновесий в пористых мембранах с развитой поверхностью необходимо учитывать вклад взаимодействий ионов с заряженными стенками пор (оно приводит к формированию диффузных ионных слоев). Существуют модели этого явления, основанные на рассмотрении плоских, цилиндрических и сферических пор; в двух последних случаях учитывается перекрывание диффузных слоев около противоположных стенок поры.

Использование полимерных мембран, содержащих ионофоры, является общим подходом к созданию новых ионоселективных электродов, но по долгосрочности и стабильности такие мембранны уступают неорганическим.

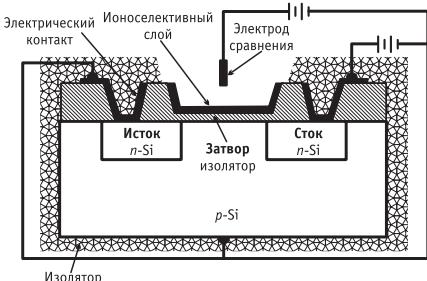


Рис. 6.12. Ионоселективный полевой транзистор (ИСПТ) с ионочувствительным слоем

Важнейшим прикладным направлением исследований ионоселективных электродов является разработка сенсорных и биосенсорных устройств на их основе. Эти работы стимулируются как все возрастающей востребованностью сенсоров в клинической медицине и практике экологического контроля, так и большими возможностями, предоставляемыми быстро развивающейся микроэлектроникой. Наиболее известным примером является интеграция ионоселективной системы и полевого транзистора.

Схема сенсорного устройства, основанного на ионоселективном полевом транзисторе (ИСПТ), показана на рис. 6.12. Ионоселективный слой иммобилизуется на затворе ИСПТ. Сопротивление канала транзистора (цепи «сток — исток») зависит от потенциала затвора этого транзистора относительно стока. При измерении концентрации определяемого иона потенциал ионоселективного слоя изменяется. Это приводит к изменению потенциала между затвором транзистора и его стоком и к изменению сопротивления канала транзистора. Если ток сток — исток поддерживается постоянным (для регистрации отклика возможны и другие схемотехнические решения), то изменение сопротивления канала приводит к изменению напряжения между стоком и истоком.

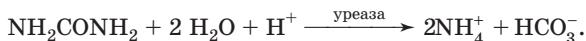
6.10. Электрохимические биосенсоры и биологические мембранны

В последние десятилетия благодаря использованию ферментов и других биологических соединений функции ионоселективных электродов удалось существенно расширить и сделать их применимыми прежде всего для быстрого клинического анализа (определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а также ДНК, антител, бактерий, вирусов). При этом наряду с потенциометрическими (ионоселективные электроды) используются амперометрические и импедансометрические методы измерений. Устройства для проведения таких измерений называют электрохимическими биосенсорами. Например, если фермент

катализирует реакцию, в ходе которой изменяется pH среды, то pH-чувствительный электрод, покрытый пленкой геля или полимера, содержащей этот фермент, позволяет провести количественное определение того вещества, которое превращается под действием данного фермента.

Биосенсор содержит биологический распознающий элемент в контакте с соответствующим трансдьюсером, который преобразует реакцию биологического распознавания в измеряемый электрический сигнал. Узнавание определяемого вещества осуществляется либо по принципу его связывания с соответствующим катализитическим центром (сенсор по сродству), либо путем реализации специфической биокаталитической реакции и определения или ее продуктов (метаболитический сенсор), или ее скорости (тока электродного процесса).

Насущная потребность медицины контролировать уровень глюкозы в крови больных диабетом способствовала активному развитию биосенсоров на основе глюкозаоксидазы. Наряду с глюкозными биосенсорами широко известен и детально разработан ферментный сенсор для определения мочевины на основе уреазы, которая катализирует реакцию гидролиза мочевины с образованием ионов NH_4^+ :



Таким образом, мочевину можно определять как по изменению pH, так и при помощи электродов, селективных к иону аммония.

Концентрацию исследуемого вещества при помощи ферментных электродов 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 стационарное значение потенциала электрода, которое соответствует стационарной концентрации продукта реакции в приэлектродном слое. На практике обычно применяют два последних способа.

В качестве биораспознающих элементов в биосенсорах чаще всего используются ферменты. Поэтому иногда для биосенсорных электродов применяют термин *ферментные электроды*. Оксидоредуктазы, гидrolазы и лиазы уже нашли практическое применение, предпринимаются попытки задействовать ферменты еще трех классов (трансферазы, изомеразы и лигазы). Исполь-

зуют также клетки, микроорганизмы, живые ткани, антитела/антигены, биологические рецепторы, нуклеиновые кислоты. Сенсоры по сродству (афинные сенсоры) основаны главным образом на биораспознающих элементах трех последних типов.

Важнейшим параметром биосенсора является его селективность, которая определяется природой биораспознающего элемента. Известно, что ферменты не только проявляют высокую селективность к связыванию определенного субстрата (или определенного класса субстратов), но к тому же катализируют лишь реакции определенного типа, иногда с высокой стереоселективностью. Селективность биосенсоров, как правило, выше селективности химических сенсоров, основанных на супрамолекулярных элементах распознавания. Чувствительность афинного биосенсора определяется константой равновесия процесса связывания. С другой стороны, константа связывания и чувствительность трансдьюсера определяют предел обнаружения и рабочий диапазон концентраций данного афинного сенсора. Процесс связывания не должен быть полностью необратимым, чтобы оставалась возможность регенерации сенсора для повторных измерений. Важными параметрами биосенсоров являются также время отклика (обычно от долей секунды до получаса) и минимальное время между двумя последовательными измерениями (время восстановления).

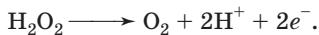
Основой для биосенсоров служат как электрохимические (потенциометрические, кондуктометрические, амперометрические, импедансометрические), так и оптические трансдьюсеры. Реже применяются трансдьюсеры, работающие на других принципах (например, использующие резонанс кристалла кварца, поверхностные акустические волны, детектирование тепловых эффектов биоэлектрокаталитических процессов).

Примеры потенциометрических биосенсоров уже были рассмотрены выше. Такие биосенсоры могут быть реализованы на основе ионоселективного электрода или полевого транзистора (см. рис. 6.12) путем нанесения биораспознающего элемента на ионоселективный слой. Очень широко распространены также биосенсоры с амперометрическим трансдьюсером — устройства, регистрирующие зависимость электрического тока от концентрации аналита. Такой трансдьюсер был применен в первом электрохимическом биосенсоре — биосенсоре на глюкозу (С. Апдейк, Дж. Хикс, 1967), созданном на основе электрода Кларка. В этом биосенсоре первого поколения использовалась катализируемая

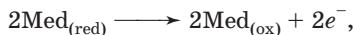
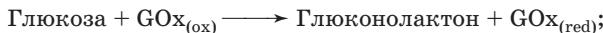
глюкозооксидазой (GOx) реакция генерации глюконовой кислоты и пероксида водорода:



Далее пероксид водорода регистрировали по току реакции окисления



Показания этого биосенсора зависели от флуктуаций кислорода в системе, а из-за высокого значения потенциала окисления пероксида водорода одновременно происходило окисление других компонентов системы. Эти проблемы удалось преодолеть, используя явление катализа: во втором поколении глюкозных биосенсоров начали дополнительно применять различные медиаторные системы, переносящие электроны от глюкозооксидазы к электроду и переводящие редоксцентр фермента в исходное соостояние. Простейшая схема работы такого биосенсора имеет вид:



где Med — медиатор, а нижние индексы ox и red отвечают, соответственно, окисленным и восстановленным формам фермента и медиатора. В качестве медиаторов были испытаны различные органические и металлоорганические соединения, рутениевые комплексы, гексацианоферраты и другие редокс-системы. Чтобы избежать медленной диффузационной доставки медиатора (шатл-механизм) к ферменту и к электроду, было предложено «пришивать» фермент к поверхности с помощью редокс-активных полимеров или неорганических материалов. Обсуждается вопрос о возможности прямого переноса электрона с фермента на электрод (биосенсоры третьего поколения). Реализация этой идеи обычно требует модификации молекул фермента, в частности, частичного удаления белковой оболочки, тормозящей процесс переноса электрона. Еще один изящный путь усовершенствования биосенсоров состоит в химическом модификации фермента редокс-активным медиатором. Достигнутые в настоящее время характеристики глюкозных биосенсоров позволяют надеяться на осуществление непрерывного мониторинга глюкозы в реальном времени с использованием имплантируемых устройств.

Для разработки и совершенствования амперометрических сенсоров необходимо знать закономерности электродных процес-

сов, в первую очередь процессов переноса электрона. Специфика этих процессов для ферментов состоит в реализации дальнего переноса электрона (раздел 4.9), т. е. процесса в условиях сравнительно слабого электронного перекрывания. Активные исследования кинетики редокс-превращений металлопротеинов (к этому классу относятся и многие ферменты) в значительной степени стимулируются именно задачами биосенсорики.

Особый интерес, особенно для клинических анализов, вызывают портативные мультисенсорные устройства, позволяющие проводить быстрое определение нескольких метаболитов.

6.11. Биоэлектрохимия

В середине XX в. работы физиологов по исследованию нервного импульса и мышечных сокращений возбудили интерес к электрохимическим явлениям в живых системах, в частности, на мембранах биологических клеток. Клеточные, или плазменные мембранны отделяют внутреннюю часть любой живой клетки от окружающей среды. Составы растворов внутри и снаружи клеток различны, а сами мембранны обладают избирательной проницаемостью. В основе транспорта веществ через мембранны 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 мембранных и их роли в биологических системах.

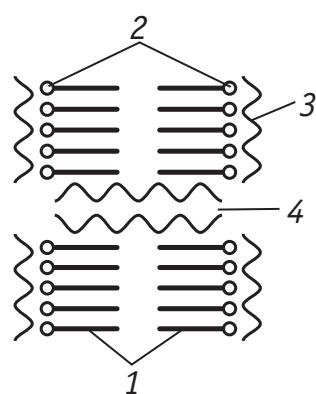


Рис. 6.13. Схема клеточной мембраны (пояснение в тексте)

Схематическое строение клеточной мембраны показано на рис. 6.13. Мембрана состоит из липидного бислоя 1, полярные группы 2 которого обращены наружу (липиды — макромолекулы, образованные из молекул жирных кислот). На внешних поверхностях мембраны адсорбирован первичный слой 3 белковых молекул, взаимодействие которых друг с другом придает мембране механическую устойчивость и прочность. Мембранны пронизаны белковыми каналами 4, при помощи которых,

по-видимому, осуществляется селективный ионный транспорт. Раствор внутри клетки содержит относительно большие концентрации ионов K^+ и низкие концентрации Na^+ . В опытах 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 E_D подчиняется уравнению

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{K^+})_i}{(a_{K^+})_0}, \quad (6.10.1)$$

где $(a_{K^+})_i$ и $(a_{K^+})_0$ — активности ионов K^+ внутри и снаружи клетки соответственно.

Методом радиоактивных индикаторов установлено, что мембрана проницаема также для ионов Na^+ и некоторых других ионов. При действии раздражителя на нервное или мышечное волокно мембранные равновесие в месте раздражения нарушается. Это нарушение начинает распространяться вдоль волокна с приблизительно постоянной скоростью. В первый момент состояния возбуждения резко возрастает проницаемость мембраны для ионов Na^+ , поток которых устремляется внутрь клетки. Затем начинается движение K^+ во внешнюю среду. Распространяющаяся по волокну волна называется *волной потенциала действия*. Схематически распространение нервного импульса может быть смоделировано на основе некоторых электрохимических систем, а само явление можно феноменологически описать, если задаться электрической емкостью, сопротивлением утечки мембраны, формой нервного импульса и рассматривать явление как распространение электрического сигнала в кабеле с определенными параметрами.

Развитие биоэнергетики — науки о биологической трансформации энергии — показало, что биомембранны играют главную роль в механизме освобождения и потребления энергии в живых системах. Существует два основных процесса энергообеспечения таких систем: фотосинтез и дыхание. У высших организмов процессы энергообеспечения локализованы на мембранах особых компонентов клетки — митохондрий, которые служат своеобразными «силовыми станциями», поставляющими энергию, необхо-

димую для функционирования клеток. Митохондрия окружена двумя мембранами — внешней и внутренней. Ферментные комплексы, ответственные за энергообеспечение клетки, расположены на внутренней мемbrane митохондрий. Аналогичную роль играет клеточная мембра 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 с участием адено-зинтрифосфата (АТФ). При передаче энергии АТФ переходит в аденоzinидифосфат (АДФ), который затем за счет разных видов энергии присоединяет фосфатную группу и превращается снова в АТФ. Процесс образования АТФ называется *fosфорилированием*, 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 отечественных ученых (Е. А. Либерман, В. П. Скулачев). Принцип хемиосмотического сопряжения иллюстрирует рис. 6.14. Субстрат AH_2 — донор протонов — окисляется на активном центре фермента, встроенного на внешней стороне мембранны митохондрий. При этом 2H^+ и продукт превращения A выбрасываются в окружающую среду, а два электрона переносятся на внутреннюю сторону мембранны по так называемой дыхательной цепи, ориентированной поперек мембранны. Локализованный на внутренней стороне переносчик электронов передает электроны акцептору водорода B (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 митохондрий.

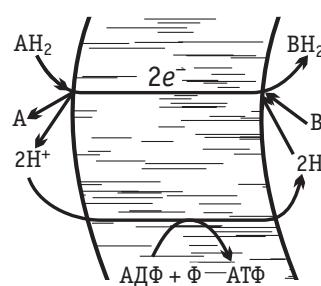


Рис. 6.14. Принцип хемиосмотического сопряжения по Митчулу (пояснения в тексте)

на внутреннюю сторону мембранны по так называемой дыхательной цепи, ориентированной поперек мембранны. Локализованный на внутренней стороне переносчик электронов передает электроны акцептору водорода B (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 митохондрий.

Возникший градиент ионов водорода генерирует трансмембранный потенциал, который оказывается достаточным по величине для осуществления реакции фосфорилирования. Последняя состоит во взаимодействии АДФ с фосфатом (Φ) и приводит к образованию АТФ с поглощением $2H^+$ из внешнего пространства и выделением $2H^+$ в матрикс.

Величина трансмембранного потенциала сравнительно невелика (~0,2В), но поскольку толщина мембраны порядка 10 нм, напряженность электрического поля в ней достигает более $2 \cdot 10^5$ В/см. Возникающая на митохондриальной мембране в ходе процесса окисления разность потенциалов служит источником осуществления не только химической работы (синтез АТФ, обратный перенос электронов по дыхательной цепи), но и осмотической работы (транспорт ионов против градиента концентрации), а также выработки теплоты, т. е. является конвертируемой формой энергии в живых клетках.

Изучение мембранных явлений на живых организмах — чрезвычайно сложная экспериментальная задача. В 1962 г. Х. Тиен и сотр. разработали методику приготовления бимолекулярных фосфолипидных мембран, что предоставило возможность модельного исследования ионного транспорта через мембранны. Для приготовления искусственной мембраны каплю экстракта липидов в углеводородном растворителе наносят на отверстие в тефлоновом стаканчике (рис. 6.15). Искусственные мембранны имеют более простое строение, чем естественные (ср. рис. 6.13 и 6.15, 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. Продолжимость мембран можно увеличить, добавляя ионофоры (жирорастворимые кислоты, 2,4-динитрофенол, ди-

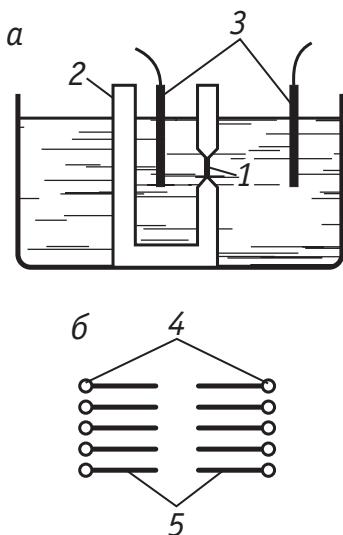
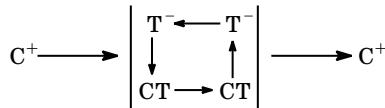


Рис. 6.15. Схема установки для исследования электрохимических свойств липидных бислоев (а) и структура липидного бислоя (б):

1 — отверстие, на котором формируется липидная мембра; 2 — тefлоновый стакан; 3 — электроды; 4 — полярные группы фосфолипидных молекул; 5 — углеводородное бислойное ядро

кумарол, пентахлорфенол, валиномицин) или каналообразующие молекулы, полиеновые антибиотики, грамицидин А и др. Мембрана, модифицированная валиномицином, имеет сопротивление порядка 10^2 Ом/см², а ее проницаемость по K^+ в ~400 раз выше, чем по Na^+ . На модифицированных моделях был количественно изучен механизм селективной проницаемости мембран.

Согласно механизму подвижных переносчиков, ионофор T^- , вызывающий селективную проводимость мембраны, образует на ее поверхности 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 единственным 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 при реализации эстафетного механизма и значительна в случае механизма подвижных переносчиков.

В определенных условиях при добавлении белковых компонентов искусственная мембрана позволяет моделировать также свойство возбудимости.

Предполагается также, что ионофоры, растворяясь в мембране, повышают ее диэлектрическую проницаемость и тем самым увеличивают растворимость ионов в мембране, а следовательно, и ее проводимость.

Важным направлением биоэлектрохимических исследований является изучение свойств мембран с встроенными ферментными системами. Так, предприняты попытки встраивания в бислойные фосфолипидные мембранны компонентов ферментных систем, присутствующих во внутренней мембране митохондрий [никотинамидадениндинуклеотида (NAD/NADH), flavинмононуклеотида,

коэнзима Q₆, хлорофилла]. На таких мембранах при наличии в водном растворе окислительно-восстановительных систем генерируется мембранный потенциал, вызванный протеканием окислительно-восстановительных реакций на границе мембрана/электролит.

Рассмотренные примеры не исчерпывают всего многообразия современных направлений биоэлектрохимии, однако они наглядно показывают роль электрохимических явлений в протекании важнейших биологических процессов. Фактически биоэлектрохимия является разделом современной биофизики.

6.12. Равновесия на границе двух несмешивающихся жидкостей

В настоящее время большой прогресс достигнут в электрохимии границы двух несмешивающихся жидкостей. Такие границы широко распространены и могут в принципе моделировать некоторые свойства как мембран, так и границ электрод/раствор и обеспечивать высокую селективность ионного обмена в отсутствие осложнений, связанных с особыми состояниями ионов в объеме массивных мембран.

Условно границы жидкость/жидкость можно разделить на две группы: границы двух полярных жидкостей и границы полярной и неполярной жидкостей. Неполярные среды (например, CCl₄, октан, додекан — для них часто используется термин «масло») могут содержать только недиссоциированные молекулы. Комбинируя две полярные жидкости, обычно выбирают в качестве одной из фаз водную — с ней не смешиваются такие полярные растворители, как нитробензол или карбоновые кислоты и спирты с длинной алифатической цепью.

Если электролит растворим в обеих контактирующих жидкостях I и II, то при установлении равновесия происходит переход ионов через границу (неполяризуемая граница жидкость/жидкость). Распределение растворенной соли между фазами зависит от энергии переноса иона через границу ΔG_{I/II}:

$$\ln \frac{a_{\pm}^I}{a_{\pm}^{II}} = -\frac{\Delta G_{I/II}}{RT}, \quad (6.12.1)$$

где a_{\pm}^I и a_{\pm}^{II} — средние коэффициенты активности в фазах I и II соответственно.

Парциальную энергию переноса можно рассчитать в рамках некоторых модельных предположений. Для хорошо исследован-

ной границы вода/нитробензол такие расчеты показывают, что энергии переноса неорганических ионов положительны и находятся в интервале 10–50 кДж/моль, причем наиболее низкие значения получаются для наименее склонных к гидратации ионов (Cs^+ , перхлорат- и тетрафторборат-анионы). Это означает, что неорганическим ионам энергетически выгоднее находиться в водной фазе. Отрицательные энергии переноса получаются для многих ионов, содержащих органические фрагменты, причем для ионов тетраэтиламмония они малы по абсолютной величине (около –5 кДж/моль) и значительно выше для ионов тетрабутиламмония (около –25 кДж/моль). Таким образом, усиление гидрофобных свойств частицы благоприятствует ее нахождению в нитробензольной фазе.

Коэффициентом распределения ионов сорта i между фазами I и II называется величина, зависящая от разности химических потенциалов ионов в обеих фазах. В частности, предельный коэффициент распределения связан с разностью стандартных химических потенциалов соотношением

$$K_i^{I/\Pi} = \exp \frac{\mu_i^{I,0} - \mu_i^{\Pi,0}}{RT}. \quad (6.12.2)$$

Вклад неравномерного распределения ионов каждого из сортов i в гальвани-потенциал на границе I/II может быть выражен через предельный коэффициент распределения и активность. Например, для 1,1-валентного электролита

$$\Delta_{\Pi}^I \Phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_+^{I/\Pi}}{K_-^{I/\Pi}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+^I a_-^{\Pi}}{a_+^{\Pi} a_-^I}, \quad (6.12.3)$$

где индексы «+» и «–» соответствуют катионам и анионам.

Величина гальвани-потенциала $\Delta_{\Pi}^I \Phi$ может быть оценена из эксперимента путем сравнения ЭДС цепей, одна из которых содержит исследуемую границу, а скачки потенциала на всех остальных границах в каждой из цепей элиминированы. Полученная таким образом приближенная величина используется для расчета энергии переноса. Последняя не изменяется при изменении концентрации соли в одной из фаз, так как при этом переход ионов в контактирующую фазу происходит вплоть до установления скачка потенциала, определяемого соотношением (6.12.3).

Существует целый ряд солей, малорастворимых в воде, но хорошо растворимых в указанных выше неводных средах. Для таких систем на границе жидкость/жидкость можно реализовать классическую доннанову полупроницаемую границу раздела фаз. Наиболее удобными для этой цели являются тетрафенилбораты

четвертичных аммонийных солей с большими органическими заместителями или соли тетрафениларсония. При введении таких солей в органическую полярную жидкость, а обычных неорганических солей — в воду граница жидкостей становится поляризируемой: если поместить два электрода с разных сторон от границы и задать скачок потенциала между ними, произойдет скопление ионов определенного знака с обеих сторон границы. Таким образом, граница приобретет свободный заряд, как металлический электрод (поляризуемая граница жидкость/жидкость).

Если в более полярной (например, водной) фазе растворить соль, анион которой (перхлорат, тетрафторборат) может переходить из одной жидкости в другую, а каждый из катионов двух разных типов присутствует только в одной из фаз, то величина гальванического потенциала на границе фаз окажется зависящей исключительно от распределения анионов. Соответственно, оценивая из эксперимента или модельных расчетов гальванический потенциал, можно определять коэффициент активности анионов. Уравнение (6.12.3) имеет в этом случае смысл доннанового уравнения (6.8.12).

ГЛАВА 7. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

7.1. 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. 7.1, 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 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 взаимное притяжение между поверхностью электрода и частицами раствора. Это взаимодействие может быть чисто электростатическим (например, катионы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла) или специфическим, обусловленным более сложными (например,

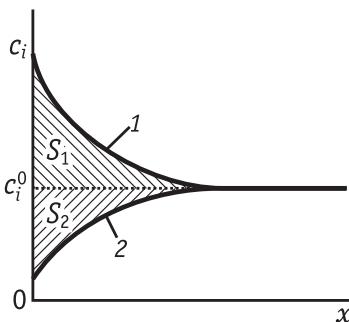


Рис. 7.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния x до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) адсорбции

ковалентными) силами взаимодействия поверхности металла с адсорбированными частицами.

Если концентрация частиц убывает по мере приближения к поверхности, то адсорбция называется *отрицательной* (см. рис. 7.1, 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 при постоянстве давления и температуры используют уравнение Гиббса

$$d\sigma = - \sum (\Gamma_i d\mu_i), \quad (7.1.1)$$

где σ — обратимая поверхностная работа, т. е. работа, которую нужно затратить в равновесных условиях для увеличения поверхности раздела фаз на единицу площади, Дж/ m^2 (Н/м); Γ_i — *поверхностный избыток* (часто эту величину называют *адсорбция*) i -го компонента, моль/ m^2 ; μ_i — химический потенциал i -го компонента, Дж/моль.

Величину Γ_i можно определить как количество данного компонента i , которое нужно ввести в систему (или, наоборот, вывес-ти из системы, если $\Gamma_i < 0$) для того, чтобы при увеличении по-верхности раздела на единицу состав объемных фаз остался без изменения.

Если система состоит из двух компонентов, например из органического вещества и воды, то уравнение (7.1.1) принимает вид

$$d\sigma = - \Gamma_{\text{opr}} d\mu_{\text{opr}} - \Gamma_b d\mu_b, \quad (7.1.2)$$

где Γ_{opr} и μ_{opr} — поверхностный избыток и химический потенциал органического вещества; Γ_b и μ_b — поверхностный избыток и химический по-тенциал воды соответственно.

Из уравнения (7.1.2) следует:

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{\text{opr}}} = - \Gamma_{\text{opr}} - \Gamma_b \frac{d\mu_b}{d\mu_{\text{opr}}} = - \left(\Gamma_{\text{opr}} - \Gamma_b \frac{N_{\text{opr}}}{N_b} \right), \quad (7.1.3)$$

где N_{opr} и N_b — мольные доли органического вещества и воды.

Второе равенство в уравнении (7.1.3) вытекает из соотноше-ния Гиббса — Дюгема, которое для рассматриваемой двухкомпо-нентной системы имеет вид

$$N_{\text{opr}} d\mu_{\text{opr}} + N_b d\mu_b = 0.$$

Экспериментально можно определить только *относительный поверхностный избыток*

$$\Gamma_{\text{опр}}^{(B)} = \Gamma_{\text{опр}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{N_{\text{опр}}}{N_{\text{в}}}, \quad (7.1.4)$$

в то время как абсолютный поверхностный избыток измерить невозможно¹. Однако если раствор настолько разбавлен, что $N_{\text{опр}} \ll N_{\text{в}}$, то, как следует из уравнения (7.1.4), $\Gamma_{\text{опр}}^{(B)} \approx \Gamma_{\text{опр}}$. В этих условиях поверхностный избыток численно равен площади S_1 (см. рис. 7.1). В аналогичных условиях абсолютная величина отрицательной адсорбции численно равна площади S_2 .

Следует различать понятия поверхностного избытка Γ_i (адсорбции) и *поверхностной концентрации* A_i , т. е. количества компонента i , непосредственно связанного с единицей поверхности электрода. Обе величины (Γ_i и A_i) имеют одинаковую размерность (моль/ м^2), однако поверхностная концентрация — величина всегда положительная, тогда как поверхностный избыток может быть как положительным, так и отрицательным. Чтобы из опытного значения поверхностного избытка компонента i рассчитать его поверхностную концентрацию, необходимо выбрать модель, описывающую распределение концентрации этого компонента в зависимости от расстояния до электрода. Обычно предполагают, что распределение ионов подчиняется формуле Больцмана:

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \phi_x}{RT}\right), \quad (7.1.5)$$

где c_{i0} — концентрация i -го иона в объеме раствора; z_i — зарядовое число i -го иона с учетом знака; ϕ_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 концентра-

¹ Математически это обусловлено тем, что соотношение (7.1.3) представляет собой уравнение с двумя неизвестными — $\Gamma_{\text{опр}}$ и $\Gamma_{\text{в}}$ — и экспериментальной величине $\frac{d\sigma}{d\mu_{\text{опр}}}$ может удовлетворять бесконечно большое число сочетаний $\Gamma_{\text{опр}}$ и $\Gamma_{\text{в}}$. С физической точки зрения неопределенность величин $\Gamma_{\text{опр}}$ 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, как раз равно относительному поверхностному избытку $\Gamma_{\text{опр}}^{(B)}$.

ции вблизи поверхности электрода (рис. 7.2), при котором весь поверхностный избыток локализован в пределах мономолекулярного слоя толщиной d . При таком распределении $\Gamma_{\text{опр}} \approx A_{\text{опр}}$.

Таким образом, поверхностный избыток (адсорбция) характеризует изменение состава поверхностного слоя по сравнению с некоторой идеальной системой, в которой концентрация всех компонентов остается неизменной вплоть до границы раздела фаз. К такой идеальной системе близка по своим свойствам граница раздела между электродом, на поверхности которого нет свободных зарядов ($q = 0$), и разбавленным раствором электролита, ионы которого не «выжимаются» из раствора и не проявляют специфического взаимодействия с металлом электрода. Примером может служить ртутный электрод при $q = 0$ в 0,1 М 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 г.).

Явление адсорбции на границе раздела фаз тесно связано с другим явлением — пространственным разделением зарядов и обусловленным этим изменением гальванического потенциала. Рассмотрим связь этих явлений на примере ртутного электрода в водном растворе NaF. При помощи вспомогательного электрода и внешнего источника тока (рис. 7.3) можно в широких пределах изменять разность потенциалов E_1 на концах цепи, а следовательно, и гальванический потенциал $\Delta_p^{\text{Hg}}\phi$ на границе раствор/ртуть. Однако при этом одновременно изменяется гальванический потенциал вспомогательного электрода $\Delta_p^{\text{в.э.}}\phi$ и возникает омическое падение потенциала в объеме раствора, так что $\delta E_1 \neq \delta(\Delta_p^{\text{Hg}}\phi)$. Чтобы измерить изменение гальванического 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

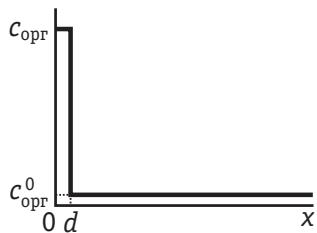


Рис. 7.2. Зависимость концентрации органического вещества $c_{\text{опр}}$ от расстояния x до границы раздела фаз при монослоиной адсорбции

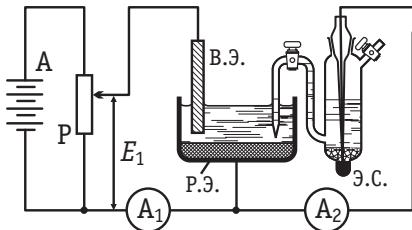


Рис. 7.3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

A — аккумулятор; A_1 и A_2 — гальванометры; P — делитель напряжения; В.Э. — вспомогательный электрод; Р.Э. — рабочий электрод; Э.С. — электрод сравнения; E_1 — напряжение в поляризующей цепи;

E_2 этом ток в цепи электрода сравнения практически равен нулю (за этим следят при помощи чувствительного гальванометра A_2). Следовательно, разность потенциалов E_2 не содержит омического падения напряжения и складывается из трех гальвани-потенциалов на границах: электрод сравнения/раствор, раствор/ртуть и ртуть/металл электрода сравнения.

При изменении положения делителя напряжения на внешнем источнике тока из этих трех гальвани-потенциалов изменяется только $\Delta_p^{Hg} \phi$, а потому $\delta E_2 = \delta(\Delta_p^{Hg} \phi)$. Таким образом, при помощи трехэлектродной ячейки можно измерить изменение отдельного гальвани-потенциала, хотя его абсолютное значение экспериментальному определению недоступно.

Предположим, что первоначальное значение гальвани-потенциала $\Delta_p^{Hg} \phi$ соответствовало незаряженной поверхности ртути в растворе NaF — $(\Delta_p^{Hg} \phi)_{q=0}$. Величина $(\Delta_p^{Hg} \phi)_{q=0}$ содержит два слагаемых: поверхностный потенциал металла χ , который изменен из-за контакта с раствором, и поверхностный потенциал раствора $\chi^{p(Hg)}$, также измененный в результате контакта с металлом. Таким образом,

$$(\Delta_p^{Hg} \phi)_{q=0} = -\chi_{q=0}^{p(Hg)} + \chi_{q=0}^{Hg(p)}. \quad (7.1.6)$$

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. 7.1, и, следовательно, $\Gamma_+ > 0$ и $\Gamma_- < 0$. В соответствии с условием электронейтральности,

$$q = -F\Gamma_+ + F\Gamma_-, \quad (7.1.7)$$

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 $\Delta\phi$. Следовательно, гальванический потенциал $\Delta_p^{Hg}\varphi$, отвечающий заряду q , содержит три слагаемых:

$$(\Delta_p^{Hg}\varphi)_q = -\chi_q^{p(Hg)} + \chi_q^{Hg(p)} + \Delta\phi. \quad (7.1.8)$$

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 гальванического потенциала φ_0 при переходе от $q = 0$ в растворе NaF к $q \neq 0$ в первом приближении будет характеризовать скачок потенциала в ионном двойном электрическом слое:

$$\varphi_0 = (E_2)_q - (E_2)_{q=0} = (\Delta_p^{Hg}\varphi)_q - (\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0} \approx \Delta\phi. \quad (7.1.9)$$

В рассмотренном примере возникновение двойного электрического слоя было обусловлено электростатической адсорбцией ионов. Предположим теперь, что в ячейке (см. рис. 7.3) раствор NaF заменен раствором NaI, а напряжение от внешнего источника тока подобрано таким образом, что заряд поверхности ртути снова равен нулю. Оказывается, что $(E_2)_{q=0}^{NaI} \neq (E_2)_{q=0}^{NaF}$, и, следовательно, $(\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaI} \neq (\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF}$. В данном примере изменение гальванического потенциала по сравнению с $(\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF}$ обусловлено специфической адсорбцией анионов I^- на незаряженной поверхности ртути. В силу условия электронейтральности (7.1.7) 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

$$\varphi_0 = (E_2)_{q=0}^{NaI} - (E_2)_{q=0}^{NaF} = (\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaI} - (\Delta_p^{Hg}\varphi)_{q=0}^{NaF} \approx \Delta\phi$$

характеризует разность потенциалов, созданную этим двойным слоем. Величину φ_0 иногда называют приведенным потенциалом (Л. И. Антропов), или потенциалом в rationalной шкале (Д. Грэм).

Предположим, наконец, что в ячейку (см. рис. 7.3) 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 $(E_2)_{q=0}^{NaF + \text{opr}} \neq (E_2)_{q=0}^{NaF}$. Изменение гальванического потенциала

$$\Phi_0 = (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF} + \text{opr}} - (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}}$$

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 $\Phi_0 > 0$, а если в сторону раствора, то $\Phi_0 < 0$.

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. В дальнейшем 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.

7.2. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя

Этот метод, предложенный в 30-х годах XX в. А.Н.Фрумкиным и сотр., является 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 (6.1.14) 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 значения q можно связать с соответствующими приведенными потенциалами $\Phi_0 = E - E_{q=0}$. Далее, по наклону q, E -кривой можно рассчитать емкость двойного электрического слоя:

$$C = \frac{dq}{dE}. \quad (7.2.1)$$

Однако практическая реализация адсорбционного метода далеко не всегда возможна, как показывает следующий ориентировочный расчет. Допустим, что $\Phi_0 = 1\text{ В}$ и $C \approx \text{const} = 0,2 \text{ } \Phi/\text{м}^2$. Следовательно, для заряда электрода, в соответствии с формулой

$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE, \quad (7.2.2)$$

получаем: $q \approx C\Phi_0 = 0,2 \text{ Кл}/\text{м}^2$. Если поверхность электрода $s = 5 \text{ см}^2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, то количество вещества, участвующее в образовании двойного слоя, равно:

$$\Delta n = \frac{qs}{F} \approx \frac{0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 10^{-9} (\text{г} \cdot \text{экв}).$$

Обычными аналитическими методами определить убыль в растворе такого количества вещества не удается, и в результате этого адсорбционный метод оказывается неприменимым к исследованию двойного электрического слоя на гладких электродах.

Для практической реализации классического адсорбционного метода необходимо использовать электроды с высокоразвитой поверхностью. Такие электроды из металлов платиновой группы и некоторых других оказываются вполне устойчивыми. Электролизом, например выделением платины на платине, можно подготовить электрод, истинная поверхность которого в $10^3\text{--}10^4$ раз превышает его видимую поверхность. Видимую поверхность электрода также можно увеличить в 10–100 раз, если использовать в качестве основы фольгу или сетку, скрученную в компакт-

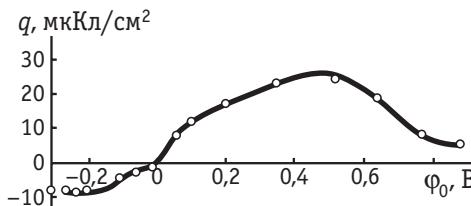
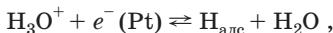


Рис. 7.4. Зависимость заряда двойного слоя платинированного платинового электрода от потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ М Na_2SO_4 , полученная адсорбционным методом

ный рулон. Таким образом можно увеличить количество ионов, участвующих в образовании двойного слоя, примерно в 10^5 раз, и при $q = 0,2$ Кл/м² оно составит 10^{-4} г·экв. Такое количество ионов H_3O^+ содержится, например, в 10 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора H_2SO_4 . Его убыль из раствора может быть

записана обычными аналитическими методами, например простым титрованием. На рис. 7.4 представлена полученная адсорбционным методом кривая зависимости заряда платинированного платинового электрода от его потенциала в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5$ М Na_2SO_4 . В этой системе на границе электрод/раствор устанавливается равновесие



и образование двойного электрического слоя связано с изменением концентрации ионов водорода.

В расширенном понимании адсорбционный метод включает различные способы регистрации изменения концентрации (количества) адсорбата в объеме раствора или на поверхности электрода. Чувствительность ряда методов регистрации позволяет в настоящее время распространить адсорбционный метод даже на гладкие электроды, включая грани монокристаллов.

К полезным методам изучения *in situ* адсорбционных явлений относится электрохимическая кварцевая микрографиметрия (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM). В основе этого метода лежит регистрация резонансной частоты f_0 кристаллической кварцевой пластины с нанесенным на нее (например, методом напыления) электродом. Для однородной тонкой пленки изменение резонансной частоты f_0 в результате изменения массы пленки на Δm в некотором приближении описывается уравнением Зауэрбрейя:

$$\Delta f_0 = -Af_0^2\Delta m, \quad (7.2.3)$$

где A — константа.

Знак «-» означает, что при увеличении массы электрода (например, вследствие адсорбции) происходит уменьшение резонансной частоты. В некоторых современных версиях метод по-

зволяет регистрировать изменения массы порядка 1 нг, поэтому все чаще стал употребляться термин «наногравиметрия» (nanobalance).

Точность определения величин адсорбции методом кварцевой гравиметрии определяется отклонениями от уравнения (7.2.3). Они могут быть обусловлены влиянием на резонансную частоту, наряду с массой пленки, еще двух факторов: шероховатости поверхности и изменений свойств жидкости (ее вязкости и плотности) в приповерхностном слое. Последнее может быть вызвано, в частности, влиянием адсорбата на структуру растворителя и степень гидрофильности поверхности электрода.

Наибольшие проблемы возникают при исследовании «легких» адсорбатов. Например, монослой адсорбированного водорода на платине весит около $2,3 \text{ нг}/\text{см}^2$, что близко к пределу разрешения кварцевых микрогравиметрических устройств. Чувствительность можно повысить путем платинирования электрода, но при этом одновременно возникает значительная шероховатость, поэтому отклонения от уравнения (7.2.3) усиливаются. Ситуация улучшается при переходе к более «тяжелым» адсорбатам (кислород, неорганические ионы и молекулы, полимеры). Для многих систем установлена хорошая корреляция между результатами микрогравиметрических и независимых измерений адсорбции.

Например, для регистрации концентрационных изменений на поверхности электрода или в объеме раствора можно использовать радиоактивные изотопы. На рис. 7.5 представлены полученные при помощи этого варианта адсорбционного метода кривые зависимости поверхностных избыточков ионов Na^+ и SO_4^{2-} от потенциала платинированного платинового электрода в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. По этим кривым, используя общее условие электронейтральности

$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i), \quad (7.2.4)$$

можно рассчитать заряд электрода q , потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$, приведенный потенциал $\varphi_0 = E - E_{q=0}$, а также емкость двойного слоя $C = \frac{dq}{dE}$.

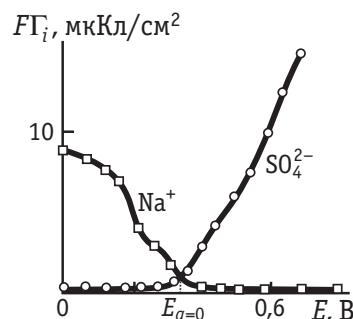


Рис. 7.5. Зависимость адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} от потенциала платинированного платинового электрода в растворе $5 \cdot 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ по данным адсорбционного радиохимического метода

Применение радиоактивных индикаторов для прямых адсорбционных измерений, естественно, ограничено теми ионами или молекулами, для которых имеются подходящие радиоактивные изотопы.

7.3. 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

$$\gamma ds = d(\sigma s) = \sigma ds + sd\sigma. \quad (7.3.1)$$

Из уравнения (7.3.1) следует, что пограничное натяжение γ и обратимая поверхностная работа σ в общем случае связаны соотношением

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}. \quad (7.3.2)$$

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 определения¹.

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

¹ Отметим, что величина γ в общем случае является тензором. Поэтому приведенные выше формулы, связывающие γ со скалярной величиной σ , справедливы только для изотропных поверхностей, работа растяжения которых не зависит от направления приложенной силы.

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. По форме капли с помощью уравнения Лапласа¹ можно рассчитать σ . Метод стационарных капель дает абсолютные значения пограничного натяжения, но является весьма трудоемким.

Второй метод — капиллярного

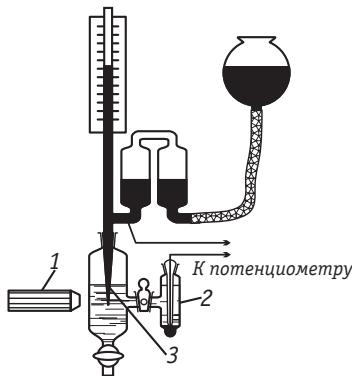


Рис. 7.6. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуи:

1 — горизонтальный микроскоп; 2 — калотельный электрод; 3 — конический капилляр

электрометра (рис. 7.6) — более удобен. Жидкий металл находится в вертикальной трубке, которая снизу заканчивается коническим капилляром. Капилляр погружен в исследуемый раствор. Граница между электродом и раствором находится внутри капилляра, и за ее положением можно следить при помощи горизонтального микроскопа. Пограничное натяжение стремится переместить мениск металла в более широкую часть капилляра, а сила тяжести действует в обратном направлении. Равновесие этих сил поддерживает мениск на определенном уровне. Изменение потенциала электрода или состава раствора приводит к изменению σ и к перемещению границы раздела внутри капилляра. Но 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. 7.7). 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-

¹ Это сложное дифференциальное уравнение второго порядка, решение которого возможно только численным методом.

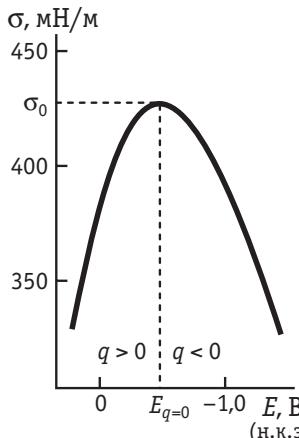


Рис. 7.7. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4

верхности электрода, т. е. величину 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 гальванического потенциала на границе ртуть/раствор можно получить уравнение Нернста (6.1.14)

$$\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}},$$

откуда следует:

$$d(\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi) = \frac{RT}{2F} d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}. \quad (7.3.3)$$

Помимо уравнения Нернста к рассматриваемой системе применимо уравнение Гиббса (7.1.1), которое удобно переписать, выделив из общей суммы слагаемые, относящиеся к ионам ртути:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} (\Gamma_i d \ln a_i). \quad (7.3.4)$$

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,

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{q}{2F}. \quad (7.3.5)$$

Поверхностный избыток $\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}}$ локализуется в металлической фазе, т. е. за границей электрод/раствор, в отличие от поверхностных избыточков всех других ионов. Соотношение (7.3.5) справедливо также при $q \leq 0$, если только в растворе имеется избыток посторонних катионов. Из уравнений (7.3.3) и (7.3.5) следует, что

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = q d(\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi). \quad (7.3.6)$$

Подставив выражение (7.3.6) в формулу (7.3.4), получаем:

$$d\sigma = -q d(\Delta_p^{Hg} \varphi) - RT \sum_{i \neq Hg_2^{2+}} (\Gamma_i d \ln a_i). \quad (7.3.7)$$

Величину $d(\Delta_p^{Hg} \varphi)$ можно связать с изменением общей разности потенциалов E на концах равновесной электрохимической цепи без переноса: $M|$ раствор $|Hg|M$. В самом деле, если на границе раствора и электрода сравнения M устанавливается равновесие с участием ионов j [например, $AgCl + e^-(Ag) \rightleftharpoons Ag + Cl^-$, где $j = Cl^-$], то $d(\Delta_p^M \varphi) = d\mu_j^p / z_j F$, и тогда¹

$$dE_j = d(\Delta_p^{Hg} \varphi) - d(\Delta_p^M \varphi) = d(\Delta_p^{Hg} \varphi) - \frac{d\mu_j^p}{z_j F}. \quad (7.3.8)$$

Выражая $d(\Delta_p^{Hg} \varphi)$ из уравнения (7.3.8) и подставляя в формулу (7.3.7), получаем *основное уравнение электрокапиллярности* (А. Н. Фрумкин):

$$d\sigma = -qdE_j - q \frac{RT}{z_j F} d \ln a_j - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i), \quad (7.3.9)$$

где суммирование проводится по всем компонентам раствора (включая ионы j), за исключением ионов ртути и молекул растворителя.

Частным случаем основного уравнения электрокапиллярности при постоянном составе раствора является уравнение Липпмана:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q. \quad (7.3.10)$$

Таким образом, наклон электрокапиллярной кривой дает заряд поверхности электрода, а положение ее максимума, где $q = 0$, определяет потенциал нулевого заряда.

В растворе бинарного 1,1-валентного электролита (например, KCl) из общего уравнения (7.3.9) с учетом того, что $q = FG_- - FG_+$, а $d \ln a_+ + d \ln a_- = 2d \ln a_\pm$, вытекают следующие уравнения:

$$d\sigma = -q dE_- - 2RT \Gamma_+ d \ln a_\pm; \quad (7.3.11a)$$

$$d\sigma = -q dE_+ - 2RT \Gamma_- d \ln a_\pm. \quad (7.3.11b)$$

В первом случае электрод сравнения обратим по аниону (в растворе KCl это каломельный или хлорсеребряный электрод), а во втором — по катиону (в растворе KCl это амальгама калия или ионселективный электрод на ион K^+). Таким образом,

¹ Величина dE_j содержит только два слагаемых, так как изменение E не нарушает электронного равновесия между двумя металлами, а следовательно, $\Delta_p^M \varphi = \text{const}$ и $d(\Delta_p^{Hg} \varphi) = 0$. Индекс j у величины E указывает на то, что электрод сравнения обратим по иону j .

$$\Gamma_+ = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{E_-} \quad \text{и} \quad \Gamma_- = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{E_+}. \quad (7.3.12)$$

Условие электронейтральности, согласно которому в растворе 1,1-валентного электролита $q = F(\Gamma_- - \Gamma_+)$, позволяет проверить самосогласованность величин q , Γ_- и Γ_+ , полученных из опытных данных с помощью уравнений (7.3.10) и (7.3.12).

Рассмотренные уравнения (7.3.9)–(7.3.12) имеют строго термодинамический характер, поскольку относятся к цепям без переноса. Часто, однако, при измерении электрокапиллярных кривых потенциал ртутного электрода измеряют относительно постоянного электрода сравнения, который отделен от исследуемого электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 для элиминирования диффузионного потенциала (см. раздел 6.2). В этих условиях вместо уравнения (7.3.9) получается приближенное соотношение

$$d\sigma \approx -q dE - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i), \quad (7.3.13)$$

из которого при постоянном составе раствора вытекает уравнение Липпмана (7.3.10), но при заданном потенциале $E = \text{const}$ не удается от активностей отдельных ионов перейти к средним активностям. Так, например, в растворе KCl уравнение (7.3.13) принимает вид

$$d\sigma \approx -q dE - RT (\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-), \quad (7.3.13a)$$

и для его использования на практике приходится сделать еще одно допущение: $d \ln a_+ \approx d \ln a_- \approx d \ln a_{\pm}$.

С другой стороны, если сложить уравнения (7.3.11a) и (7.3.11b), а результат разделить на два, то получается строго термодинамическое соотношение

$$d\sigma = -q dE_c - RT (\Gamma_+ + \Gamma_-) d \ln a_{\pm}, \quad (7.3.14)$$

где $E_c = (E_+ + E_-)/2$ — потенциал исследуемого электрода в так называемой *комбинированной шкале потенциалов*. Из сопоставления формул (7.3.13a) и (7.3.14) следует, что $dE \approx dE_c$, если $d \ln a_+ \approx d \ln a_- \approx d \ln a_{\pm}$. Как показывает эксперимент, в водных растворах 1,1-валентных электролитов величины $(\partial \sigma / \partial \ln a_{\pm})_E$ и $(\partial \sigma / \partial \ln a_{\pm})_{E_c}$ практически совпадают, если концентрации растворов не превышают 1 М.

Таким образом, электрокапиллярный метод позволяет определить заряд электрода, потенциал нулевого заряда, поверхностные избытки катионов и анионов, а также нейтральных органических молекул — $\Gamma_{\text{опр}}$. Для нахождения $\Gamma_{\text{опр}}$ при постоянной

концентрации фонового электролита варьируют концентрацию органического вещества и используют формулу

$$\Gamma_{\text{опр}} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\text{опр}}} \right)_E, \quad (7.3.15)$$

которая в этих условиях вытекает из уравнения (7.3.9) при низких концентрациях органического вещества. Наконец, путем двукратного дифференцирования электрокапиллярной кривой можно определить дифференциальную емкость двойного электрического слоя:

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{a_i} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{a_i}. \quad (7.3.16)$$

Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации и состава раствора. На рис. 7.8 представлены электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия разной концентрации. В максимуме, где $q = 0$, эти кривые практически совпадают. Поэтому, согласно уравнению (7.3.14), 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 стандартному водородному электроду — с.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 уравнения (7.3.13), 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^- .

На рис. 7.9 кривыми 1 и 2 схематически представлена зависимость величин Γ_+ и Γ_- от потенциала

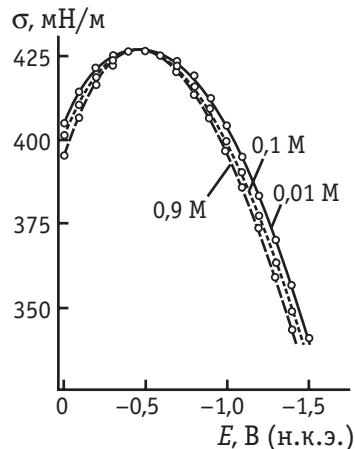


Рис. 7.8. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия разной концентрации

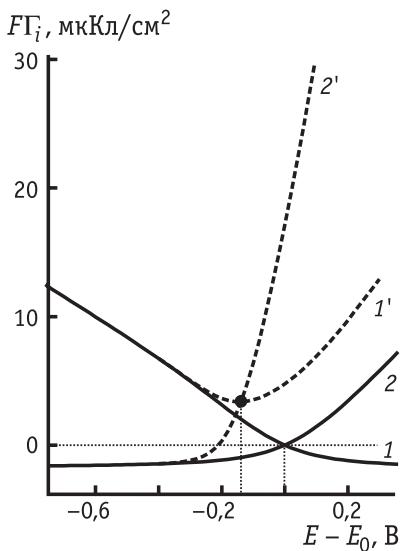


Рис. 7.9. Зависимость поверхностных избытков однозарядных катионов (1 и 1') и анионов (2 и 2') от потенциала электрода в растворе поверхностью-неактивного электролита (1 и 2) и в условиях специфической адсорбции анионов (1' и 2')

центрации. В соответствии с уравнением (7.3.14) это указывает на отрицательную адсорбцию соли: $\Gamma_+ = \Gamma_- < 0$. Ее причиной является гидратация ионов, в результате которой между поверхностью электрода и ионами оказывается слой молекул растворителя. Если толщину этого слоя обозначить δ , то при $E_{q=0}$ отрицательная адсорбция $-\Gamma_+ = -\Gamma_- = \delta c$, где c — концентрация раствора. Опыт подтверждает прямо пропорциональную зависимость между отрицательной адсорбцией соли и ее концентрацией в растворе. На границе Hg/H_2O наклон этой зависимости соответствует $\delta \approx 0,3 \div 0,4$ нм, т. е. одному монослою молекул воды.

Изменение формы электрокапиллярных кривых при переходе от поверхностью-неактивного электролита (NaF) к растворам, содержащим специфически адсорбирующиеся анионы (Cl^- , Br^- , I^-), показано на рис. 7.10. 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

для поверхностью-неактивного 1,1-валентного электролита. При потенциале нулевого заряда $\Gamma_+ = \Gamma_- = 0$. Положительная адсорбция катионов при $q < 0$ и анионов при $q > 0$ здесь обусловлена только кулоновским притяжением ионов к противоположно заряженной поверхности электрода. Наоборот, отрицательная адсорбция катионов при $q > 0$ и анионов при $q < 0$ вызвана их отталкиванием от одноименно заряженной поверхности. В первом приближении кривые 1 и 2 на рис. 7.9 симметричны по отношению к вертикальной линии, проведенной через $E_{q=0}$.

В концентрированных (> 1 М) растворах поверхностью-неактивных электролитов вблизи потенциала нулевого заряда наблюдается увеличение с ростом концентрации.

заряда в отрицательную сторону по сравнению с $E_{q=0}$ в растворе NaF. Как видно из рис. 7.10, специфическая адсорбция галогенид-ионов распределена в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Этую 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 притяжения. При достаточно отрицательных потенциалах анионы десорбируются, и электрокапиллярные кривые в растворах, отличающихся только природой аниона, совпадают (см. рис. 7.10).

На рис. 7.9 кривые $1'$ и $2'$ отображают характерный вид зависимости от потенциала величин Γ_+ и Γ_- в растворе соли CA_* , где катион C^+ является поверхностно-неактивным, а анион A_*^- проявляет специфическую адсорбируемость. При этом предполагается, что соли CA и CA_* , которым соответствуют кривые 1 , 2 и $1'$, $2'$ на рис. 7.9, введены в раствор в одинаковой концентрации. Как видно из этого рисунка, в условиях специфической адсорбции анионов при потенциале нулевого заряда $\Gamma_+ = \Gamma_- > 0$, а кривые $1'$ и $2'$ уже несимметричны относительно вертикальной линии, проходящей через $E_{q=0}$. Положительные Γ_+ при $q > 0$ означают, что $FT_- > q$ (поскольку в силу электронейтральности границы раздела $q = FT_- - FT_+$). Это явление называют *перезарядкой поверхности* специфически адсорбированными ионами.

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:

$$mc \text{ M NaI} + (1-m)c \text{ M NaF}, \quad (7.3.A)$$

где c — общая концентрация смеси; m — доля поверхностно-активного электролита.

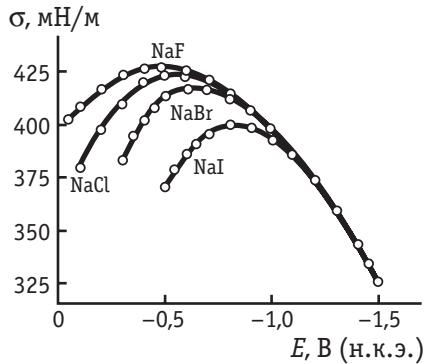


Рис. 7.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах галогенидов натрия

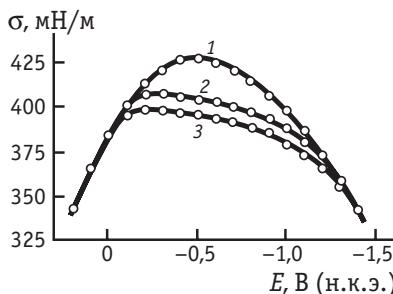


Рис. 7.11. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,5 М растворе на рис. 7.11. При адсорбции Na_2SO_4 (1), а также с добавками 0,1 М *n*-бутилового спирта на ртутном $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2) и 0,2 М *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (3)

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 ϵ . Поскольку $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} > \epsilon_{\text{опр}}$, 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 положитель-

¹ В самом деле, в растворе с постоянной ионной силой изменениями коэффициентов активности с изменением m можно пренебречь. Поэтому в системе (7.3.А)

$$d \ln a_{\text{Na}^+} = d \ln c = 0, \quad d \ln a_{\text{I}^-} = d \ln m c = d \ln m = \frac{dm}{m},$$

$$d \ln a_{\text{F}^-} = d \ln [(1-m)c] = d \ln (1-m) = -\frac{dm}{1-m},$$

так что основное уравнение электрокапиллярности принимает вид

$$d\sigma = -q dE - RT A_{\text{I}^-} d \ln m - RT \Gamma_{\text{I}^-}^{(2)} \frac{dm}{m} + RT \Gamma_{\text{F}^-}^{(2)} \frac{dm}{1-m},$$

где $\Gamma_{\text{I}^-}^{(2)}$ и $\Gamma_{\text{F}^-}^{(2)}$ — поверхностные избытки ионов I^- и F^- в диффузной части ионной обкладки двойного слоя. Последние обусловлены только кулоновским взаимодействием этих ионов с суммарным зарядом $q - FA_{\text{I}^-}$, а потому $\frac{\Gamma_{\text{I}^-}^{(2)}}{\Gamma_{\text{F}^-}^{(2)}} = \frac{m}{1-m}$. При

этом условии сумма двух последних слагаемых в выражении для $d\sigma$ равна нулю, и при $E = \text{const}$ $d\sigma = -RT A_{\text{I}^-} d \ln m$, откуда и следует уравнение (7.3.17).

Из анализа электрокапиллярных свойств системы (7.3.А) следует¹:

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln m} \right)_E = A_{\text{I}^-}. \quad (7.3.17)$$

Электрокапиллярные кривые в присутствии различных концентраций органического

ным (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 XIX в. (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 совершил периодические колебания малой амплитуды ΔE около среднего значения E_0 , то в результате колебаний потенциала будут происходить соответствующие колебания пограничного напряжения $\Delta\gamma$. 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 справедливо соотношение $|\Delta\gamma/\Delta E| \approx |d\gamma/dE|$, а как следует из уравнений (7.3.2) и (7.3.10), в растворе постоянного состава

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q - \left(\frac{\partial q}{\partial \ln s} \right)_{E_0, a_i}. \quad (7.3.18)$$

Для электродов из свинца, висмута, таллия и кадмия вторым слагаемым в правой части уравнения (7.3.18) 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 $\left(\frac{\partial q}{\partial \ln s} \right)_{E_0, a_i}$ уже нельзя пренебречь по сравнению с $|q|$, и зависимость $|\Delta\gamma/\Delta E|$ от E_0 оказывается гораздо более сложной.

7.4. Емкость двойного электрического слоя

Двойной электрический слой в первом приближении можно рассматривать как конденсатор 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*.

Измерение емкости двойного слоя состоит в том, что электроду сообщается небольшое количество электричества Δq , которое вызывает малое изменение потенциала ΔE . Если электрод ведет себя как идеально поляризуемый, то отношение $\Delta q / \Delta E \approx dq / dE = C$ определяет емкость двойного электрического слоя. Если же электрод не является идеально поляризуемым, то часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию и отношение $\Delta q / \Delta E$, называемое *поляризационной емкостью*, не равно емкости двойного слоя. Выделение последней из поляризационной емкости возможно лишь при количественном учете фарадеевского процесса.

Измерение емкости можно проводить разнообразными приемами. Наиболее точные измерения основаны на использовании синусоидального переменного тока.

Общее сопротивление электрической цепи такому току называется *импедансом*. В отличие от обычного омического сопротивления импеданс Z помимо своего абсолютного значения, равного отношению амплитуд переменного напряжения и тока $|Z| = |\Delta U| / |\Delta I|$, определяется также углом сдвига фаз δ между напряжением и током. Для описания импеданса удобно использовать комплексные числа, представляя величину Z в форме

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j \cdot \operatorname{Im}(Z), \quad (7.4.1)$$

где $j = \sqrt{-1}$, а реальная и мнимая составляющие импеданса соответственно равны

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos \delta; \quad \operatorname{Im}(Z) = |Z| \sin \delta. \quad (7.4.2)$$

Очевидно, что $\frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)} = \operatorname{tg} \delta$, а $|Z| = \sqrt{\operatorname{Re}^2(Z) + \operatorname{Im}^2(Z)}$. Можно по-

казать, что при последовательном соединении омического сопротивления R и емкости C импеданс цепи равен:

$$Z = R - \frac{j}{C\omega}, \quad (7.4.3)$$

где ω — круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi\nu$, а ν — частота в герцах).

Таким образом, в этом случае $\operatorname{Re}(Z) = R$, а $\operatorname{Im}(Z) = -1 / (C\omega)$.

Поскольку двойной электрический слой образуется как на исследуемом рабочем (1), так и на вспомогательном (2) электродах

(рис. 7.12), то их общий вклад в импеданс измерительной ячейки равен $-j\left(\frac{1}{C_1\omega} + \frac{1}{C_2\omega}\right)$. Чтобы исключить влияние емкости вспомогательного электрода, его изготавливают с гораздо большей площадью, так что $C_2 \gg C_1$, и слагаемым $1/(C_2\omega)$ можно пренебречь по сравнению с $1/(C_1\omega)$.

Таким образом, если на исследуемом электроде не протекают электрохимические реакции, а площадь его значительно меньше площади вспомогательного электрода, то импеданс электрохимической ячейки соответствует формуле (7.4.3), где R равно сопротивлению раствора, а C — емкости двойного электрического слоя исследуемого электрода.

Для разделения реальной и мнимой составляющих электродного импеданса долгое время использовали мост переменного тока, схема которого изображена на рис. 7.12. В момент баланса моста, о котором судят по отсутствию напряжения в измерительной диагонали (т.е. на клеммах очень чувствительного осциллографа О), при равенстве эталонных сопротивлений ($R_1 = R_2$) сопротивление раствора компенсируется сопротивлением магазина ($R = R_M$), а емкость двойного электрического слоя — емкостью магазина ($C = C_M$).

В современных установках, автоматически регистрирующих электрохимический импеданс с разверткой по частоте, т.е. частотную зависимость $\text{Re}(Z)$ и $\text{Im}(Z)$, используется Фурье-преобразование возникающего в цепи синусоидального тока при наложении на ячейку строго заданного синусоидального напряжения. С этой целью период колебания напряжения разбивают на большое число равных промежутков времени (например, 1000). В конце каждого i -го промежутка регистрируемый сигнал переменного тока ΔI_i умножают на $\sin(\omega t_i)$ и на $\cos(\omega t_i)$, где t_i — время от начала периода переменного напряжения. Суммирование этих произведений по всему периоду τ дает величины, близкие к соответствующим интегралам:

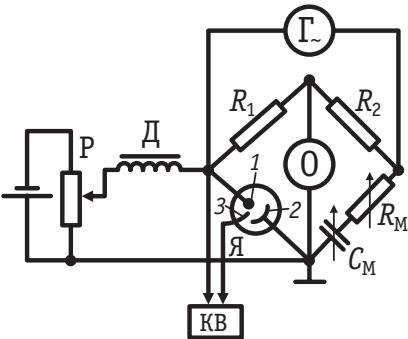


Рис. 7.12. Схема моста переменного тока для измерения емкости двойного слоя:

Γ — генератор синусоидального напряжения; R_1, R_2 — эталонные сопротивления; O — катодный осциллограф; R_M, C_M — магазины сопротивления и емкости; $Я$ — электрохимическая ячейка; 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения; KB — катодный вольтметр; D — дроссель; P — делитель напряжения

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_i [\Delta I_i \sin(\omega t_i)] \approx \int_0^{\tau} |\Delta I| \sin(\omega t + \delta) \sin(\omega t) dt \\ \Sigma_2 &= \sum_i [\Delta I_i \cos(\omega t_i)] \approx \int_0^{\tau} |\Delta I| \sin(\omega t + \delta) \cos(\omega t) dt \end{aligned} \right\} \quad (7.4.4)$$

Вычисление этих интегралов показывает, что

$$\Sigma_1 = |\Delta I| \frac{\tau}{2} \cos \delta \quad \text{и} \quad \Sigma_2 = |\Delta I| \frac{\tau}{2} \sin \delta. \quad (7.4.5)$$

Таким образом, $\operatorname{tg} \delta = \Sigma_2 / \Sigma_1$, а зная δ и заданное значение $\tau = 2\pi/\omega$, по любой из величин Σ_1 или Σ_2 можно получить $|\Delta I|$. Поскольку амплитуда напряжения $|\Delta U|$ также задана, то тем самым определяется абсолютная величина импеданса $|Z| = |\Delta U| / |\Delta I|$, а по формулам (7.4.2) — его действительная и мнимая составляющие, отвечающие каждой из частот переменного тока. Вся операция Фурье-преобразования осуществляется при помощи быстродействующего компьютера. Лучшие приборы этого типа позволяют регистрировать спектры электрохимического импеданса в интервале частот от 10^{-3} Гц (одно колебание за 16 мин 40 с) до нескольких мегагерц.

Рассмотрим результаты, полученные при измерении емкости двойного электрического слоя. На рис. 7.13 представлены кривые емкости висмутового электрода в водных растворах КF различной концентрации. При уменьшении концентрации на C, E -кривых появляется минимум, положение которого совпадает с потенциалом нулевого заряда. Наличие минимума при $E_{q=0}$ связано с тем, что в этих условиях ионная обкладка двойного

слоя наиболее сильно размыается тепловым движением, эффективное расстояние между обкладками конденсатора увеличивается, и его емкость падает. Таким образом, измерения емкости в разбавленных растворах симметричного поверхности-неактивного электролита позволяют непосредственно определить потенциал нулевого заряда электрода. Зная $E_{q=0}$, по уравнению (7.2.2) можно рассчитать заряд поверхности q при любом потенциале. При этом инте-

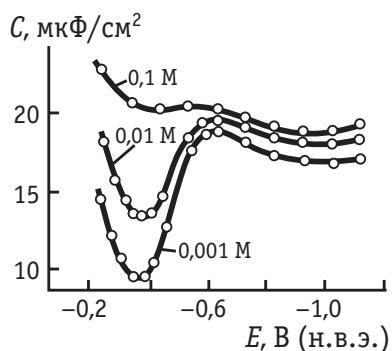


Рис. 7.13. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в водных растворах КF различной концентрации

граle $\int_{E_{q=0}}^E CdE$ практически опре-

деляется как площадь под кри-
вой емкости, заключенная ме-
жду $E_{q=0}$ и заданным потенциа-
лом E .

Кривые емкости в растворах галогенидов калия одинаковой концентрации приведены на рис. 7.14. 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 М 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, вычтывают 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 (7.3.А). Кривые емкости и соответствующие q, E -кривые для этой системы представлены на рис. 7.15, а, б.

Если предположить, что в системе (7.3.А) при десорбции анионов I^- с поверхности совпадают не только C, E - и q, E -кривые, но и электрокапиллярные кривые, то интегрированием кривых заряда можно рассчитать серию σ, E -кривых, в которой обратимая поверхностная работа σ определена с точностью до одной общей константы интегрирования σ_{\max} (рис. 7.15, в). Для жидкого электрода σ_{\max} можно определить при помощи электрокапилляр-

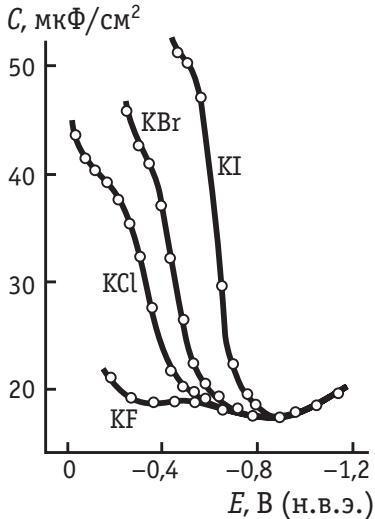


Рис. 7.14. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в 0,1 М водных растворах галогенидов калия

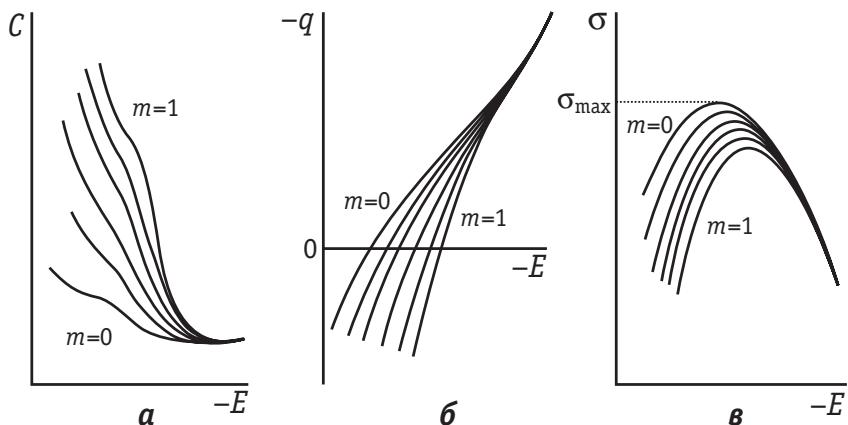


Рис. 7.15. Характерные кривые емкости (a), кривые заряда (б) и электрокапиллярные кривые (в) для системы m M NaI + $(1 - m)$ M NaF

ных 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 (7.3.17) можно рассчитать поверхностную концентрацию специфически адсорбированных ионов.

Своебразную форму имеют кривые емкости в присутствии органических веществ (рис. 7.16). Характерные максимумы на

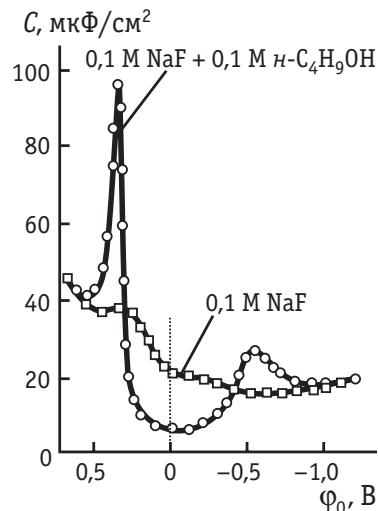


Рис. 7.16. Зависимость емкости двойного слоя ртутного электрода от приведенного потенциала Φ_0

этих кривых отражают процессы адсорбции — десорбции молекул органического вещества. При протекании этих процессов 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 са-

мые значения заряда и $(\sigma - \sigma_{\max})$, которые получаются в чистом растворе фона при потенциале полной десорбции органического вещества. Таким образом, двукратным интегрированием кривых емкости в растворах, содержащих различные добавки органического вещества, можно рассчитать соответствующую серию $(\sigma - \sigma_{\max})$, E -кривых. Для жидких электродов эти кривые количественно согласуются с результатами прямых электрокапиллярных измерений. Уравнение (7.3.15) 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 поверхностные избытки 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.

Следует отметить, что равновесные значения дифференциальной емкости, соответствующие формуле (7.3.16), получаются только при достаточно низких частотах переменного тока. При увеличении ω происходит уменьшение (дисперсия) измеряемой емкости из-за того, что синусоидальные колебания потенциала электрода при наложении переменного напряжения вызывают соответствующие изменения адсорбции различных компонентов раствора. При низкой концентрации последних и при достаточно высокой частоте ω изменения адсорбции уже не успевают следовать за изменениями потенциала, что проявляется в уменьшении измеряемой емкости с ростом ω . Задаваясь определенной моделью, по зависимостям C от ω можно изучать кинетику адсорбции различных компонентов на электроде. С другой стороны, для расчета заряда электрода и поверхностных избыточков на основе емкостных данных необходимо использовать равновесные значения емкости двойного слоя (они получаются, если измеряемая емкость не зависит от частоты переменного тока, или могут быть получены экстраполяцией к $\omega = 0$).

7.5. Вольтамперометрические и кулонометрические методы изучения строения двойного электрического слоя и адсорбции на электродах

Если эквивалентную схему электрохимической ячейки представить в виде последовательного соединения сопротивления R и емкости C (см. раздел 7.4), то разность потенциалов U на концах этой цепи и протекающий через нее ток I окажутся связанными следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C}, \quad (7.5.1)$$

где t — время.

Соотношение (7.5.1) можно переписать в интегральной форме:

$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C}, \quad (7.5.2)$$

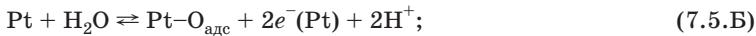
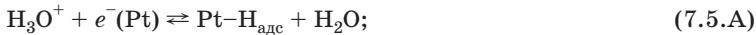
где $\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt$ — количество электричества, которое прошло через цепь в

интервале времени от t_1 до t_2 .

В общем виде можно либо задать определенным образом изменяющееся во времени напряжение на концах цепи и регистрировать зависимость I от t , либо, наоборот, задав определенным образом запрограммированный ток, измерять зависимость U от t . Далее на основе полученных результатов с использованием уравнений (7.5.1) или (7.5.2) можно рассчитать величины R и C и связать их с электрохимическими свойствами границы раздела электрод/раствор. Всю совокупность основанных на этом принципе методов можно назвать методами *вольтамперометрии*.

Эквивалентная электрическая схема в виде последовательного соединения сопротивления R и емкости C , а следовательно, и уравнения (7.5.1) и (7.5.2) справедливы не только для идеально поляризуемых электродов, но и для электродов, на которых происходит обратимая реакция типа $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ при условии, однако, что один из редокс-компонентов находится только в адсорбированном состоянии. Такие электроды называют *совершенно поляризуемыми*. В качестве примера можно привести платиновый электрод, на поверхности которого происходит одна из следующих реакций:

¹ При условии, что $U = \Delta U \cdot \sin(\omega t)$, этому определению соответствует, конечно, и импедансный метод. Однако его принято выделять из совокупности других методов вольтамперометрии.



но лишь в области потенциалов, где термодинамически еще невозможно образование газообразных H_2 , O_2 или фазового осадка металлической меди¹. В зарубежной электрохимической литературе образование адсорбированных атомов (*адатомов*) в такого рода процессах получило название *underpotential deposition*, сокращенно — *UPD*. Общепринятого эквивалента на русском языке не существует, иногда используются термины «осаждение при недонаржении» или «дофазовое осаждение».

Образование адатомов при потенциалах ниже равновесного в процессах (7.5.А)–(7.5.В) и им подобных оказывается возможным из-за того, что энергия взаимодействия адатомов с поверхностью платины превышает энергию взаимодействия между атомами в молекулах H_2 , O_2 или в кристаллической решетке меди. Поэтому обычно процессы образования адатомов прекращаются, когда заполнение поверхности ими достигает монослойного. Лишь в немногих системах наблюдалось образование второго или третьего (обычно неполных) монослоев. Это означает, что взаимодействие с подложкой является дальнодействующим, т. е. состояние атомов первого слоя очень значительно отличается от состояния атомов в объеме фазы того же металла.

На идеально поляризованном электроде все подводимое к поверхности электричество затрачивается на заряжение двойного слоя. В случае же совершенно поляризованного электрода часть заряда в соответствии с законом Фарадея расходуется на реакцию образования адатомов или их десорбции. Таким образом, изменение полного заряда в расчете на единицу поверхности электрода равно

$$\Delta Q = \Delta q \pm F \cdot \Delta A_i, \quad (7.5.3)$$

где Δq — изменение свободного заряда поверхности, а ΔA_i — изменение поверхностной концентрации одного из редокс-компонентов («+» для Ox и «-» для Red).

Соответственно, регистрируемая одним из вольтамперометрических методов общая поляризационная емкость C складывается в этом случае из емкости двойного электрического слоя $C_{\text{д.с}}$ и не-

¹ Реакция (7.5.В) обратима только на некоторых упорядоченных поверхностях платины, например на низкоиндексных гранях монокристаллов. На поликристаллической платине субмонослои меди образуются не вполне обратимо.

которой псевдоемкости, представляющей собой величину $F \frac{dA_i}{dE}$.

Выделение емкости двойного слоя из измеряемой поляризационной емкости требует определенных модельных допущений, обсуждаемых ниже на примере платиноводородного электрода [реакция (7.5.А)].

Наиболее распространен метод *вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала*. Специальное электронное устройство позволяет учитывать омическое падение потенциала, так что

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = \text{const.} \quad (7.5.4)$$

При этом, в соответствии с уравнением (7.5.1), регистрируемый ток равен поляризационной емкости, умноженной на скорость развертки потенциала v , т. е. $I = Cv$. Для получения равновесных значений емкости необходимо использовать достаточно малые скорости развертки — такие, при которых процессы образования и удаления адатомов успевают следовать за изменениями потенциала. В этих условиях зависимости I от E при прямой и обратной развертках оказываются симметричными относительно оси потенциалов. Отсутствие симметрии кривой указывает на необратимость указанных процессов. В то же время наличие симметрии в общем случае не гарантирует обратимости, более надежным критерием которой является независимость полного заряда от скорости развертки в некотором достаточно широком интервале малых v .

Естественно, что при отсутствии на поверхности электрода адатомов регистрируемый при линейной развертке потенциала ток определяется емкостью двойного слоя¹: $I = C_{\text{д.с}}v$.

Рис. 7.17 иллюстрирует зависимости плотности тока i от E , полученные методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на поликристаллическом платиновом электроде (рис. 7.17, а) и гранях монокристалла платины (рис. 7.17, б–г) в 0,5 М растворе H_2SO_4 . Если потенциал $E_{\text{р}}$, измеренный относительно о.в.э., изменяется в интервале от 0,05 до 1,5 В, то на кривой можно выделить три характерные области. В водородной области (0,05–0,4 В для поликристалла) процессы образования и десорбции адсорбированного водорода протекают практически обратимо. Далее следуют двойнослоистая и кислородная области, последняя ($E_r \geq 0,8$ В) характеризуется существенной необратимостью процессов с

¹ Если емкости C и $C_{\text{д.с}}$ отнесены к единице поверхности электрода, то плотности тока i равны Cv и $C_{\text{д.с}}v$ соответственно.

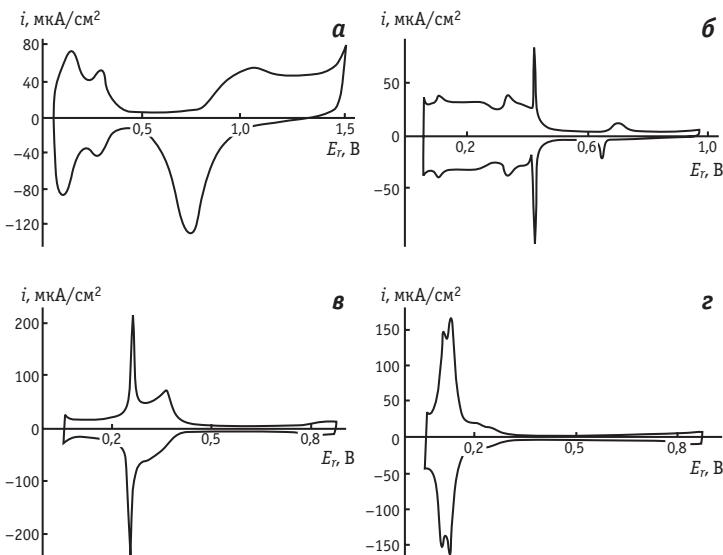


Рис. 7.17. Вольтамперограммы, измеренные в растворе 0,5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с на поликристаллической платине (а) и отожженных гранях монокристалла платины (111) (б), (100) (в) и (110) (г). Потенциал E_r , приведен в шкале обратимого водородного электрода (о. в. э.) в том же растворе участием кислорода. Десорбция кислорода (катодная ветвь кривой) протекает только при потенциалах, отвечающих на анодной ветви кривой двойнослоевой области с низкой емкостью.

Процессы образования адатомов чрезвычайно чувствительны к структуре поверхности электрода, что легко увидеть при сопоставлении рис. 7.17, а–г. Наиболее выраженные особенности в водородной области наблюдаются для грани Pt(111) и связаны с формированием упорядоченных слоев соадсорбирующихся с водородом анионов фона на этой плотноупакованной поверхности.

Образование адатомов многих металлов на поликристаллической поверхности необратимо, а на гранях монокристаллов характеризуется хорошей обратимостью. Обратимая адсорбция более типична для адатомных слоев, «согласованных» со структурой упорядоченной подложки. В то же время адсорбция кислорода остается необратимой в широком интервале потенциалов на любых поверхностях платины и других благородных металлов, причем адатомы кислорода могут вызывать реконструкцию поверхности, сопровождающуюся разупорядочением граней.

К выводам о существовании трех характерных областей потенциала (хотя границы этих областей условны) и о необратимости адсорбции кислорода на платине приводят также и измере-

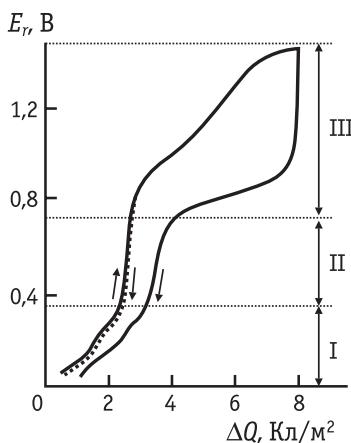


Рис. 7.18. Кривая заряжения платинового электрода в 0,5 М H_2SO_4 :
I — водородная область; II — область двойного слоя; III — кислородная область

ния кривых заряжения (хронопотенциометрия при поляризации постоянным током). В этом методе фактически регистрируется зависимость потенциала от пропущенного за время t количества электричества $\Delta Q = I\Delta t$. Характерная кривая заряжения платинового электрода приведена на рис. 7.18. Сопоставление этой кривой с зависимостью заряда двойного электрического слоя от потенциала, полученной адсорбционным методом (см. раздел 7.2), показывает, что в области I подводимый к электроду положительный заряд ΔQ затрачивается в основном на десорбцию (ионизацию) адатомов водорода по реакции, обратной (7.5.А). Таким образом, I — водородная область. Линейный (в первом приближении) ход кривой заряжения в этой области, как было показано А. Н. Фрумкиным и сотр., означает, что между заполнением поверхности адсорбированным водородом θ_{H} и эффективным давлением водорода в системе p_{H_2} выполняется следующее соотношение¹:

$$\theta_{\text{H}} = a + b \lg p_{\text{H}_2}. \quad (7.5.5)$$

Такое соотношение было выведено теоретически М. И. Тёмкиным на основе представлений о равномерной неоднородности поверхности, т. е. о линейной зависимости между заполнением поверхности адсорбатом и теплотой адсорбции. Соотношение (7.5.5) называют изотермой Тёмкина.

В области II наклоны кривых ΔQ , E_r , и q , E_r , которые определяют, соответственно, общую поляризационную емкость и $C_{\text{д.с.}}$, практически совпадают. Отсюда следует, что в области II все подводимое к электроду количество электричества затрачивается на заряжение двойного слоя: $\Delta Q = \Delta q$. Таким образом, II — двойнослойная область. Наконец, в области III протекает реакция (7.5.Б) с образованием адатомов кислорода, на которую затрачивается основная часть заряда ΔQ .

При разных знаках поляризующего тока кривые ΔQ , E_r , практически совпадают, если измерения проводятся только в облас-

¹ Как следует из уравнения Нернста, величина E_r пропорциональна $\lg p_{\text{H}_2}$.

тях I и II. Изменение направления тока в области III приводит к возникновению значительного гистерезиса, который указывает на необратимый характер реакции (7.5.Б).

Явление образования адатомов лежит в основе электрохимических методов определения истинной поверхности платины и ряда других металлов. Рассмотрим принцип, на котором основаны такие методы, на примере определения поверхности платины по адсорбции водорода.

Сопоставление данных по адсорбции водорода из растворов и газовой фазы, полученных разными методами на некоторых материалах с известной поверхностью¹, приводит к важному заключению: при давлении, равном 1 атм, т. е. при потенциале 0 В в шкале обратимого водородного электрода в том же растворе, на поверхности в равновесных условиях число атомов платины и число атомов водорода одинаковы. По закону Фарадея можно для реакции (7.5.А) рассчитать заряд, необходимый для образования монослоя на 1 м² поверхности платины. Используя для числа поверхностных атомов среднее значение, определенное для низкоиндексных граней монокристалла по кристаллохимическим данным, легко показать, что такой заряд составит 2,1 Кл. Затем по определенной из опыта величине ΔQ можно найти истинную поверхность электрода.

Аналогичный метод определения поверхности можно применить, используя адатомы меди. Протекание реакции (7.5.В) приводит при потенциалах, близких к равновесному для системы Cu/Cu²⁺, к образованию монослоя адатомов меди на поверхности платины. Этот моносвой тоже является «согласованным», т. е. каждый адатом меди занимает место над одним атомом платины. Поскольку образование сплавов платины с медью происходит при комнатной и близких температурах чрезвычайно медленно, проникновением адатомов в объем можно с достаточной точностью пренебречь. Затраты заряда на образование монослоя меди для поликристаллической платины составляют (с учетом переноса в реакции двух электронов) 4,2 Кл на 1 м² истинной поверхности.

Этот метод применяется при определении поверхностей дисперсных электродов, например микроосадков на углеродных подложках. Для таких материалов определение поверхности по адсорбции водорода невозможно из-за так называемого спилловер-эффекта (*spill over*) — распространения адатомов водорода на по-

¹ Эталонирование производится при помощи независимых методов, наиболее распространенным из которых является определение поверхности по низкотемпературной адсорбции инертного газа (метод БЭТ, названный так по фамилиям его авторов: С. Брунуэра, П. Эмметта и Е. Теллера).

верхность носителя, которая в отсутствие диспергированной платины не адсорбирует водород. Адатомы других металлов в принципе также можно использовать для определения истинной поверхности, если их размер не превышает размера атома платины (в противном случае адатомные слои являются «несогласованными», и возникает неопределенность в величине удельного заряда).

Необходимо подчеркнуть, что процессы заряжения двойного слоя протекают не только в области II, но также и в областях I и III (см. рис. 7.18), поэтому при расчете истинной поверхности всегда необходимо внесение поправок на заряжение двойного слоя. Такие поправки составляют обычно не более 5–10%. Все методы определения поверхности являются по существу *кулонометрическими*, т. е. основанными на измерении именно величины заряда Q . В рассмотренных выше примерах кулонометрия осуществлялась, соответственно, в вольтамперометрическом и гальваностатическом режимах.

Для регистрации $\Delta Q, E$ -кривых можно использовать также метод измерения зависимости тока от времени после быстрого переключения потенциала от значения E_1 до значения E_2 . Если при потенциале E_1 на поверхности электрода имеются адатомы, а при потенциале E_2 — нет, то интегрирование I, t -кривой дает количество электричества ΔQ , затраченное на десорбцию адатомов и заряжение двойного слоя. Кулонометрический метод в этой версии, естественно, применим и к идеально поляризуемым электродам, при этом измеряется величина Δq . В частности, именно таким образом исследована адсорбция органических веществ на электродах из золота, серебра и висмута¹.

Вольтамперометрические и родственные кулонометрические методы позволяют определять не абсолютные величины свободного или полного зарядов, а лишь их изменения при смещении потенциала.

Все основные положения и принципы этих методов остаются в силе и при исследовании процессов электрохимического внедрения (*интеркаляции*). В таких процессах разряжающиеся на поверхности частицы затем переходят в объем электрода, что становится возможным при существовании энергетического выиг-

¹ Отнесение того или иного металла к идеально поляризуемым возможно только с учетом состава контактирующего с ним раствора и интервала потенциалов. В частности, на золоте и серебре при достаточно высоких положительных потенциалах образуются адатомы кислорода, и условие идеальной поляризуемости нарушается. В присутствии ионов других металлов в растворе на золоте, серебре и некоторых *sp*-металлах становится возможным образование посторонних адатомов, что также нарушает условие идеальной поляризуемости.

рыша в результате образования новой фазы. Типичными процессами интеркаляции являются электрохимическое образование сплавов, гидридов металлов, внедрение щелочных металлов в углеродные и оксидные материалы. Существуют и более сложные процессы внедрения, сопровождающиеся переносом ионов. При кулонометрическом исследовании интеркаляционных процессов измеряемый заряд относят уже не к поверхности, а к объему электродного материала. При этом особое значение имеет выбор характерных времен измерений, так как транспорт в твердой фазе при комнатной температуре является в большинстве случаев очень медленным. В частности, при реализуемых на практике скоростях развертки потенциала вольтамперометрия часто дает в таких случаях заряды (емкости) ниже равновесных. Наиболее надежной для интеркаляционных систем является методика равновесных кривых заряжения: гальваностатическую поляризацию периодически прерывают и выжидают до установления постоянного значения потенциала при разомкнутой цепи.

Точность кулонометрии зависит от соотношения истинной и видимой поверхностей (для процессов адсорбции) или объема и поверхности (для процессов интеркаляции).

7.6. Электрокапиллярные явления на совершенно поляризованном электроде

Обратимый характер реакции (7.5.А) позволяет применить для описания платиноводородного электрода и родственных совершенно поляризуемых систем термодинамический подход, основанный на сочетании уравнения Нернста и основного уравнения электрокапиллярности.

В соответствии с уравнением Нернста потенциал платиноводородного электрода можно изменять путем изменения как концентрации ионов водорода, так и количества адатомов водорода $H_{адс}$. Таким образом,

$$dE = \frac{d\mu_{H^+}}{F} - \frac{d\mu_H}{F}, \quad (7.6.1)$$

где для краткости записи вместо H_3O^+ используется символ H^+ , а вместо $H_{адс}$ — просто H . С учетом соотношения (7.6.1) основное уравнение электрокапиллярности для платиноводородного электрода можно записать в виде

$$\begin{aligned} d\sigma &= -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) = \\ &= \frac{Q'}{F} d\mu_H - \frac{Q''}{F} d\mu_{H^+} - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i), \end{aligned} \quad (7.6.2)$$

где суммирование проводится по всем компонентам раствора, за исключением молекул растворителя, ионов и атомов водорода. Полные заряды поверхности $Q' = -F\Gamma_H$ и $Q'' = F\Gamma_{H^+}$ представляют собой количества электричества, которые нужно подвести к электроду при увеличении его поверхности на единицу в условиях $\mu_{H^+} = \text{const}$ и $\mu_H = \text{const}$ соответственно. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в отличие от свободного заряда q , полные заряды включают также количества электричества, затраченные на реакцию (7.5.А). При этом

$$Q' = q - FA_H \quad \text{и} \quad Q'' = q + FA_{H^+}, \quad (7.6.3)$$

где A_H — поверхностная концентрация атомов водорода, а A_{H^+} — избыточное количество ионов H_3O^+ в растворе, примыкающем к единице поверхности электрода.

Знак «минус» перед членом FA_H в уравнении (7.6.3) определяется тем, что ионизация $H_{\text{адс}}$ приводит к освобождению электронов, которые переносятся на металл.

Как следует из уравнений (7.6.1) и (7.6.2), для рассматриваемой системы, в отличие от идеально поляризуемого электрода, можно записать два уравнения Липпмана:

$$Q' = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{\mu_i, \mu_{H^+}} \quad \text{и} \quad Q'' = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{\mu_i, \mu_H}. \quad (7.6.4)$$

Это связано с тем, что при $\mu_i = \text{const}$ поведение платиноводородного электрода в обратимых условиях характеризуется не двумерной электрокапиллярной кривой, а электрокапиллярной поверхностью (рис. 7.19).

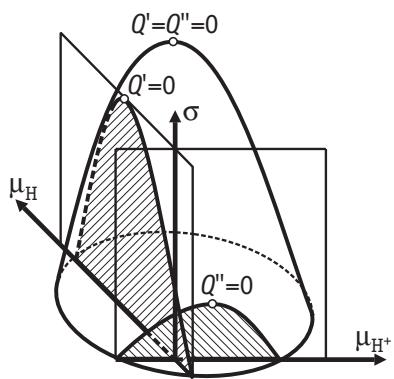


Рис. 7.19. Электрокапиллярные кривые первого и второго рода водородного электрода, представленные в виде сечений поверхности σ плоскостями $\mu_{H^+} = \text{const}$ и $\mu_H = \text{const}$

При этом электрокапиллярные кривые, которым соответствуют уравнения Липпмана (7.6.4), представляют собой сечения электрокапиллярной поверхности плоскостями $\mu_H = \text{const}$ или $\mu_{H^+} = \text{const}$ (см. рис. 7.19).

Для потенциала E_r (о.в.э.) из уравнения (7.6.1) следует:

$$dE_r = -\frac{d\mu_H}{F}. \quad (7.6.5)$$

Предположим, что исследуемый раствор содержит небольшое количество кислоты (например, HCl) и такой избыток соли с тем

же анионом (например, KCl), что практически все ионы H_3O^+ в двойном электрическом слое замещены катионами K^+ . Это означает, что $A_{H^+} = 0$ и $Q'' = q$. Кроме того, при постоянной избыточной концентрации KCl можно полагать, что не только $\mu_{K^+} = \text{const}$, но и $\mu_{Cl^-} = \text{const}$. В этих условиях уравнение (7.6.2) принимает вид

$$d\sigma = -Q dE_r - \frac{q}{F} d\mu_{H^+}, \quad (7.6.6)$$

где для упрощения записи вместо Q' использовано обозначение Q без штриха.

На основании общих свойств полного дифференциала функции двух переменных¹ из уравнения (7.6.6) нетрудно получить следующее важное соотношение, связывающее емкость двойного слоя $C_{d.c} = (\partial q / \partial E_r)_{\mu_i, \mu_{H^+}}$ с общей поляризационной емкостью

$C = (\partial Q / \partial E_r)_{\mu_i, \mu_{H^+}}$ платиноводородного электрода:

$$C_{d.c} = -FC \left(\frac{\partial E_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_Q = \frac{C}{0,058} \left(\frac{\partial E_r}{\partial pH} \right)_Q. \quad (7.6.7)$$

Выделение емкости двойного слоя из общей поляризационной емкости в данном случае оказывается возможным в результате предположения о том, что ионы H_3O^+ специфически не адсорбируются на платине и практически полностью вытесняются из двойного электрического слоя избытком катионов калия.

Величина $(\partial E_r / \partial pH)_Q$ называется *изоэлектрическим сдвигом потенциала* (А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий). Ее можно определить на электроде с сильно развитой поверхностью, измеряя изменение его потенциала при замене одного раствора на другой (с иным значением pH) в условиях разомкнутой цепи ($Q = \text{const}$). С физической точки зрения, изоэлектрический сдвиг потенциала обусловлен тем, что при $Q = q - FA_H = \text{const}$ изменение pH раствора ведет к перераспределению электричества между величинами q и FA_H , которые дают различный вклад в гальванический потенциал на границе раствора с исследуемым электродом².

¹ Если $u = u(x, y)$ и $du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$, то $\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_u$, а также

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x}.$$

² Вклад адатомов водорода в гальванический потенциал $\Delta_p^{Pt} \varphi$ обусловлен тем, что система Pt-H_{адс} представляет собой диполь, величина которого и даже знак зависят от степени заполнения поверхности платины адатомами водорода. Кроме того, введение адатомов водорода в поверхностный слой изменяет емкость двойного слоя, а следовательно, и скачок потенциала.

После нахождения емкости двойного слоя по результатам измерений C и $(\partial E_r / \partial \text{рН})_Q$ с использованием уравнения (7.6.7)

можно далее по формуле $q = \int_{E_{q=0}}^E C_{\text{д.с}} \, dE$ рассчитать зависимость за-

ряда поверхности от потенциала. Для этого, однако, надо знать потенциал нулевого свободного заряда $E_{q=0}$, который определяют адсорбционным методом. Найденную таким образом зависимость q от E_r обычно сопоставляют с данными адсорбционного метода и тем самым проверяют самосогласованность полученных результатов.

Если величины q и Q в начальной точке регистрации кривой заряжения (обычно при $E_r = 0,029$ В)¹ обозначить через q_0 и Q_0 , то, в соответствии с первой из формул (7.6.3),

$$\Delta Q = Q - Q_0 = q - FA_H - Q_0. \quad (7.6.8)$$

Из опытных данных на платиноводородном электроде в растворах $\text{HCl} + \text{KCl}$ следует, что в двойнослоиной области потенциалов q, E_r - и $\Delta Q, E_r$ -кривые имеют симбатный ход. Как следует из уравнения (7.6.8), это может быть, если $A_H = 0$ или если величина A_H не зависит от потенциала. Последнее предположение, однако, маловероятно, поскольку в водородной области зависимость A_H от E_r выражена сильно. Таким образом, из уравнения (7.6.8) при известных ΔQ и q в двойнослоиной области, где $A_H = 0$, можно найти Q_0 , а затем и зависимости Q и A_H от потенциала в водородной области. В частности, по пересечению Q, E_r -кривой с осью абсцисс определяется потенциал нулевого полного заряда $E_{Q=0}$. В табл. 7.1 приведены значения $E_{q=0}$ и $E_{Q=0}$ для металлов группы платины в некоторых растворах электролитов. Помимо различий для разных металлов особо следует подчеркнуть зависимость от рН раствора, которая типична для всех металлов, адсорбирующих водород, даже в отсутствие специфической адсорбции гидроксил-ионов.

Рассмотренный выше термодинамический подход в полной мере справедлив и при наличии равновесий по каким-либо частичкам между раствором и объемом электрода, если только последний ограничен, а не является бесконечно большим. Это понятно, поскольку при термодинамическом подходе состояние частиц (растворены они в твердой фазе или все сосредоточены в поверхностном слое) не имеет значения. Термодинамика интеркаляци-

¹ Согласно уравнению Нернста, это значение E_r соответствует содержанию растворенного молекулярного водорода, равному ~0,1 от насыщенного.

Таблица 7.1. Потенциалы нулевого свободного ($E_{q=0}$) и нулевого полного ($E_{Q=0}$) зарядов на металлах группы платины

Электрод	Раствор	$E_{q=0}$, В (н.в.э.)	$E_{Q=0}$, В (н.в.э.)
Платина	0,12 M KF + 0,3 M HF (рН 2,4)	+0,18	+0,24
	0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	+0,16	+0,23
	1 M KCl + 0,01 M HCl	+0,05	+0,16
	1 M KBr + 0,01 M HBr	-0,03	+0,06
	1 M KBr + 0,01 M KOH	-0,39	-0,33
	0,05 M Na ₂ SO ₄ + 0,005M H ₂ SO ₄ + + 0,005 M ZnSO ₄	+0,27	+0,29
Родий	0,12 M KF + 0,3 M HF (рН 2,4)	0,00	+0,08
	0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	-0,04	+0,05
Иридий	0,12 M KF + 0,3 M HF (рН 2,4)	-0,01	—
	0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,005 M H ₂ SO ₄	-0,06	+0,095

онных систем детально исследована на примере системы палладий—водород, в которой реакция (7.5.А) приводит не только к образованию адатомов, но и к насыщению водородом кристаллической решетки палладия.

7.7. 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. Тронстадтом (1929 г.), изображена на рис. 7.20, *a*. Свет от монохроматического источника И (лазер) проходит вначале через поляризатор П, который делает этот свет плоскополяризованным, а затем — через компенсатор К, превращающий плоскополяризованный свет в эллиптически поляризованный. Выберем систему координат таким образом, что ось *z* соответствует направлению падающего света, ось *x* располагается в плоскости рис. 7.20, *a*, а ось *y* направлена перпендикулярно плоскости этого рисунка. При таком выборе системы координат конец вектора электрического поля описывает эллипс в плоскости *xy*, если падающий свет поляризован эллиптически

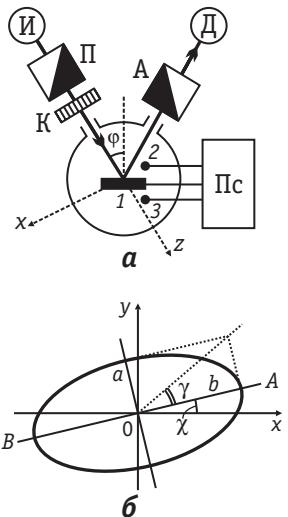


Рис. 7.20. Принципиальная схема эллипсометрического метода (а) и проекция на плоскость xy траектории, описываемой концом вектора электрического поля падающего света (б):

И — источник монохроматического света; П — поляризатор; К — компенсатор; А — анализатор; Д — детектор; Пс — потенциостат; 1 — рабочий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — вспомогательный электрод

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 является плоскополяризованным, 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 вычисляют по формулам

$$\operatorname{tg} \Delta = \pm \frac{\operatorname{tg} 2\gamma}{\sin 2\chi} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} 2\psi = \frac{\operatorname{tg} 2\chi}{\cos \Delta}. \quad (7.7.1)$$

Образование на поверхности электрода оксидной пленки, а также адсорбция на ней ионов или органических молекул изменяют толщину поверхностного слоя d и его коэффициент преломления n , а следовательно, параметры отраженного света Δ и ψ . Анализ этих изменений, который обычно выполняют с помощью ЭВМ по специально разработанным программам, позволяет рассчитать

(рис. 7.20, б). Для плоскополяризованного света этот эллипс вырождается в линию AB , угол наклона которой по отношению к оси x (угол χ) задается поляризатором П. От поворота компенсатора К угол χ не изменяется, но падающий свет становится эллиптически поляризованным. Параметры эллипса можно характеризовать углом γ , который задается компенсатором К и тангенс которого равен отношению полуосей эллипса: $\operatorname{tg} \gamma = b/a$ (см. рис. 7.20, 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 является плоскополяризованным, 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 вычисляют по формулам

соответствующие изменения d и n в исследуемой системе и связать их с образованием на поверхности электрода адсорбционного или фазового слоя. При помощи современной техники можно регистрировать формальное увеличение d , составляющее всего 0,02 нм, т. е. фиксировать адсорбированное вещество начиная с заполнений поверхности $\theta \approx 0,05$. Полученные эллипсометрическим методом данные по адсорбции на ртутном электроде анионов Cl^- , Br^- и Γ^- , а также некоторых органических веществ находятся в хорошем согласии с результатами электроkapиллярных и емкостных измерений. Широкое применение эллипсометрический метод получил при изучении оксидных слоев на различных электродах.

Метод модуляционной спектроскопии отражения в УФ-видимой области. Принцип этого 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

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t, \quad (7.7.2)$$

то для отражательной способности R электрода можно записать выражение

$$R = R_0 + \Delta R(E) = R_0 + \frac{dR}{dE} \Delta E = R_0 + \frac{dR}{dE} |\Delta E| \sin \omega t. \quad (7.7.3)$$

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 диффузного рассеяния 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. Файнлейбом (1966 г.).

Принципиальная схема этого метода приведена на рис. 7.21. 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 (7.7.2). Частота переменного тока ω обычно составляет 1–2 кГц. Отраженный от электрода свет, интенсивность которого содер-

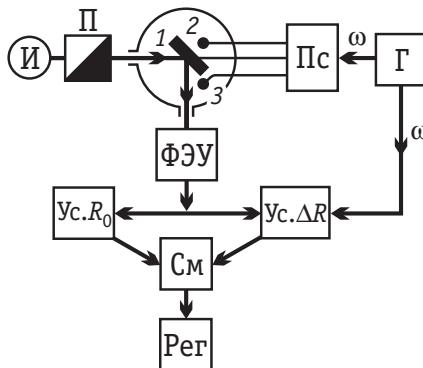


Рис. 7.21. Принципиальная схема метода модуляционной спектроскопии отражения:

И — источник монохроматического света; П — поляризатор; Пс — потенциостат; Г — генератор переменного тока; ФЭУ — фотоэлектрический умножитель; $Y_{с.R_0}$ и $Y_{с.ΔR}$ — усилители сигналов R_0 и $ΔR$; См — смеситель; Рег — регистратор величины $ΔR/R_0$; 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения

жит постоянную (R_0) и переменную ($ΔR$) составляющие, подается на фотоэлектронный умножитель ФЭУ. Выходящий из ФЭУ электрический сигнал поступает в два параллельно включенных усилителя: $Y_{с.R_0}$ и $Y_{с.ΔR}$. Усилитель переменной составляющей ($Y_{с.ΔR}$) 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 осциллограф конечную величину $ΔR/R_0$. В современных установках регистрируются величины $ΔR \approx 10^{-5} R_0$.

Периодические изменения потенциала E вызывают соответствующие колебания заряда электрода, так как $Δq = CΔE$, 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 $ΔR/R_0$ с емкостью двойного слоя позволяет качественно объяснить зависимость спектров электроотражения от потенциала электрода, адсорбции, а также от образования на поверхности электрода оксидной пленки или других химических соединений.

Если специфическая адсорбция ионов на поверхности электрода является обратимой, то форма спектров $ΔR/R_0 - λ$ при этом обычно не изменяется, а изменение кривых $ΔR/R_0 - E_0$ при $λ = \text{const}$ может быть связано с соответствующим изменением емкости. Поэтому сильное искажение спектров электроотражения указывает на образование химических соединений. Такие данные были получены в водных растворах КI при больших анодных потенциалах серебряного и золотого электродов. При этом на кривых $ΔR/R_0 - λ$ в области энергии квантов света $hν = hc/λ$, соответствующей энергии диссоциации иодидов Ag и Au, наблюдался минимум. Аналогичные минимумы наблюдались в спек-

трах 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 зону проводимости металла при образовании адсорбционного комплекса с переносом заряда.

Из спектров электроотражения при определенных допущениях можно рассчитать степень переноса заряда при адсорбции ионов (образовании адатомов). Это позволяет дополнить независимыми сведениями результаты кулонометрических методов, в которых в принципе нельзя строго различить изменения заполнения и степени переноса заряда при смещении потенциала.

Еще одно важное приложение метода электроотражения основано на сравнительном исследовании спектров в *s*- и *p*-поляризованном свете. Из таких данных можно в некоторых случаях определить преимущественную ориентацию сложных адсорбированных молекул на электроде и проследить ее зависимость от потенциала.

Прогресс метода электроотражения, как и других оптических методов, в настоящее время определяется в первую очередь развитием теории. Электродинамика электрохимических межфазных границ — важное направление в физике поверхности, в рамках которого разработаны достаточно совершенные модели взаимодействия света с заряженным металлом и адсорбатами. Однако экспериментальная проверка, усовершенствование и использование таких моделей невозможны без привлечения комплекса других оптических методов. Их называют нелинейно-оптическими, поскольку частота регистрируемого света отличается от частоты падающего на поверхность излучения.

Нелинейно-оптические методы. Важнейшим нелинейно-оптическим методом является метод *генерации второй гармоники* (ГВГ, в англоязычной литературе — SHG, second harmonic generation). Регистрируемый отклик света с удвоенной частотой чрезвычайно чувствителен к симметрии расположения атомов на поверхности и изменениям электронных свойств при адсорбции.

Широко распространен также метод *усиленной поверхностью спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния*, сигнал которого формируется в результате генерации поверхностных плазмонов. Усиление на несколько порядков (плазмонный резонанс) этого отклика возможно далеко не в любых системах, в частности потому, что частота поверхностного плазмона зависит от природы металла и фактически только для трех металлов (Au, Ag,

Cu) попадает в интервал частот падающего света, который можно использовать на практике при помощи наиболее распространенных лазерных источников. Положение полос в спектрах комбинационного рассеяния очень чувствительно к присутствию адсорбатов, особенно ароматических и гетероциклических молекул.

Значительные проблемы при интерпретации данных оптических методов вызывает шероховатость электродной поверхности, если ее характерные размеры сравнимы с длиной волны света. Теория оптических откликов шероховатых поверхностей (А. М. Бродский, М. И. Урбах) позволяет использовать некоторые оптические отклики непосредственно для исследования рельефа поверхности.

Метод *in situ* ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Реализация колебательной спектроскопии (см. раздел 1.5) позволяет получать прямую информацию о составе и строении частиц, адсорбирующихся на электродах и участвующих в электродных реакциях. Основным препятствием для таких измерений *in situ* (т. е. в среде, без извлечения электрода) является сильное собственное поглощение растворов в характеристическом частотном диапазоне. Поэтому измерения возможны только в тонкослойных ячейках, в которых толщина слоя раствора составляет не более нескольких микрометров. Наиболее типичный диапазон для исследований органических и неорганических адсорбатов отвечает частотам $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; при использовании специальных материалов в спектрометре границы этого интервала могут быть расширены.

Для того чтобы на фоне собственного поглощения раствора различить более слабый сигнал от поверхности (отражение или поглощение, в том числе связанные с наличием адсорбатов), приходится обычно применять различные разностные методики и приемы выделения слабых сигналов. Последнее обычно достигается использованием накопления сигнала и затем — Фурье-преобразования, поэтому большая группа методик объединяется названием **ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием** (в англоязычной литературе — FTIRS, Fourier-transformed infrared spectroscopy).

Как и в случае электроотражения, чтобы зафиксировать зависящие от потенциала электрода сигналы адсорбата при неизменном отклике раствора, спектры можно регистрировать в условиях модуляции потенциала (EMIRS — electromodulated infrared spectroscopy). Еще одна распространенная методика основана на вычитании спектра при некотором фиксированном (базовом) по-

тенциале из спектра при исследуемом потенциале (так называемая нормализация вычитанием — subtraction normalisation, поэтому сокращенное название этой методики SNIFTIRS).

Если наряду с адсорбцией в системе протекает также электродная реакция, то в приэлектродном слое раствора изменяются концентрации некоторых компонентов. Эти изменения также зависят от потенциала, что приводит к появлению в спектрах интенсивных линий. Более слабые спектральные линии адсорбатов проявляются только в *p*-поляризованном свете. Поэтому с целью более точного отнесения сигналов обычно сравнивают спектры, измеренные в *s*- и *p*-поляризованном свете. Существуют специальные методики, в которых производится модуляция поляризации света.

Если адсорбат характеризуется сильным поглощением, то иногда его сигнал удается выделить и без использования разностных методик, например методом ИК-спектроскопии отражения — поглощения при фиксированном потенциале (от слов reflection-absorption spectroscopy, IRRAS). При этом возникают, однако, более жесткие ограничения в разрешении по времени, так как увеличиваются времена накопления.

Извлекаемая из ИК-спектров информация позволяет судить о природе адсорбатов или реагентов и продуктов реакций по частоте в максимуме полосы поглощения. Однако в отличие от обычной ИК-спектроскопии молекул в газовой фазе, при измерениях *in situ* на поляризуемых межфазных границах частота не является неизменной, она зависит от характера адсорбционных взаимодействий и заряда электрода.

Интенсивности полос поглощения адсорбатов в первом приближении характеризуют степени изменения заполнения поверхности. В частности, при использовании метода SNIFTIRS можно выбрать базовое значение потенциала, отвечающее отсутствию адсорбата на поверхности, и по изменениям интегральной интенсивности линий построить зависимость заполнения от потенциала. Это дает также наглядную характеристику процессов конкурентной адсорбции, поскольку форма линий зависит от знака изменения заполнения при переходе от базового потенциала к исследуемому.

Наиболее подробно исследованы различными методами FTIRS процессы адсорбции органических веществ на металлах группы платины и золоте. Характеристические линии колебаний C—H, C—O, C=O и ряда других находятся в наиболее «удобном» спектральном диапазоне. Из спектров удается надежно определить, ка-

кие именно частицы являются продуктами адсорбции органических молекул. Можно также различить концевые и мостиковые формы адсорбатов и провести отнесение электрохимических откликов (например, пиков тока на вольтамперограммах при десорбции) к частицам определенного строения.

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 близкий 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 сольватированных электронов электродом (в этом случае ток фотоэмиссии был бы равен нулю).

Как следует из теории (В. Г. Левич, А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич), ток фотоэмиссии из металла в раствор описывается уравнением

$$I = A[h\nu - h\nu_0 - e_0(E - \varphi_2)]^{5/2}, \quad (7.7.4)$$

где A — константа; $h\nu$ — энергия кванта света; $h\nu_0$ — работа выхода электрона в раствор при потенциале $E = 0$ относительно выбранного электрода сравнения; φ_2 — падение потенциала в диффузной части двойного слоя, в которой распределение ионов определяется тепловым движением и кулоновским взаимодействием с электродом (см. раздел 7.12).

При отсутствии специфической адсорбции ионов потенциал $\varphi_2 = 0$, когда заряд поверхности электрода $q = 0$. Но, как следует из уравнения (7.7.4), при $\varphi_2 = 0$ 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 (7.7.4) можно определить изменение φ_2 -потенциала, обусловленное изменением концентрации раствора

ра 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 6.5).

7.8. Зондовые методы исследования электрохимических межфазных границ

Сканирующая туннельная микроскопия. Визуализация твердой поверхности с атомным разрешением, в том числе и в растворах электролитов, стала возможна после изобретения Г. Биннигом и Г. Рорером в 1979–1981 гг. сканирующего туннельного микроскопа (метод получил название СТМ, в англоязычной литературе — STM, scanning tunneling microscopy)¹.

Метод СТМ основан на использовании явления туннелирования электрона через барьер, высота которого превышает энергию электрона. Вероятность этого процесса очень резко увеличивается при уменьшении расстояния. В СТМ-приборах вблизи тестируемого образца помещают металлическое острие (зонд) и создают между ними напряжение $U_{\text{тун}}$. Протекающий при этом в системе туннельный ток $I_{\text{тун}}$ связан с расстоянием зонд—образец $H_{\text{тун}}$ достаточно сложным соотношением, которое при не слишком больших $U_{\text{тун}}$, низких температурах и определенной геометрии вакуумного туннельного зазора (идеально плоский образец) имеет следующий вид:

$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}} H_{\text{тун}}}, \quad (7.8.1)$$

где $V_{\text{тун}}$ — высота потенциального барьера (при $H_{\text{тун}}$, равном нескольким нанометрам, она близка к работе выхода электрона).

Очень важно, что даже при нарушении условий применимости уравнения (7.8.1) экспоненциальный характер $I_{\text{тун}}, H_{\text{тун}}$ -зависимости сохраняется.

Для регистрации туннельных токов порядка наноампера зонд в вакууме или диэлектрической жидкости необходимо приблизить к поверхности на расстояние не более десятых нанометра. На воздухе и в растворах эти расстояния могут быть больше, достигая нескольких нанометров.

Принципиальная схема СТМ-установки представлена на рис. 7.22. Пьезокерамический сканер 1 позволяет перемещать зонд вдоль поверхности и по нормали к ней. Он представляет собой

¹ За это изобретение Г. Бинниг и Г. Рорер в 1986 г. были удостоены Нобелевской премии по физике.

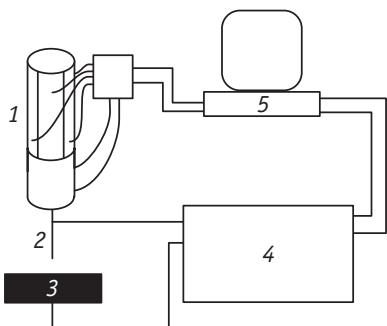


Рис. 7.22. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа (пояснения в тексте)

секционированную трубку, изменяющую геометрические размеры по отдельным направлениям при наложении напряжения на соответствующую секцию. Сканер жестко соединен с зондом 2 — остро заточенной иглой, которую обычно изготавливают из вольфрама или платиноирдиевых сплавов. Выбор материала определяется его механическими свойствами, в первую очередь — необходимостью ми-

нимизировать вибрации. Различные конструкции сканеров позволяют смещать зонд на расстояния от сотых нанометра до десятков микрометров. Поддержание туннельного тока и напряжения между зондом 2 и образцом 3 осуществляется при помощи электронных схем 4, имеется также компьютерная система управления и регистрации 5. Принципиальным методическим вопросом является реализация так называемой петли обратной связи. Обратная связь заключается в поддержании постоянства величины $I_{\text{тун}}$ при $H_{\text{тун}}$ порядка нанометра (а значит, и постоянного расстояния зонд — образец) путем изменения напряжения на «высотной» секции пьезосканера. При этом движение вдоль поверхности осуществляется в режиме постоянного туннельного тока (рис. 7.23, а). Можно также зафиксировать напряжение на «высотной» секции сканера и измерять $I_{\text{тун}}$ при движении вдоль поверхности; этот режим постоянной высоты (рис. 7.23, б) обеспечивает более быстрое сканирование, но применим лишь для

минимизировать вибрации. Различные конструкции сканеров позволяют смещать зонд на расстояния от сотых нанометра до десятков микрометров. Поддержание туннельного тока и напряжения между зондом 2 и образцом 3 осуществляется при помощи электронных схем 4, имеется также компьютерная система управления и регистрации 5. Принципиальным методическим вопросом является реализация так называемой петли обратной связи. Обратная связь заключается в поддержании постоянства величины $I_{\text{тун}}$ при $H_{\text{тун}}$ порядка нанометра (а значит, и постоянного расстояния зонд — образец) путем изменения напряжения на «высотной» секции пьезосканера. При этом движение вдоль поверхности осуществляется в режиме постоянного туннельного тока (рис. 7.23, а). Можно также зафиксировать напряжение на «высотной» секции сканера и измерять $I_{\text{тун}}$ при движении вдоль поверхности; этот режим постоянной высоты (рис. 7.23, б) обеспечивает более быстрое сканирование, но применим лишь для

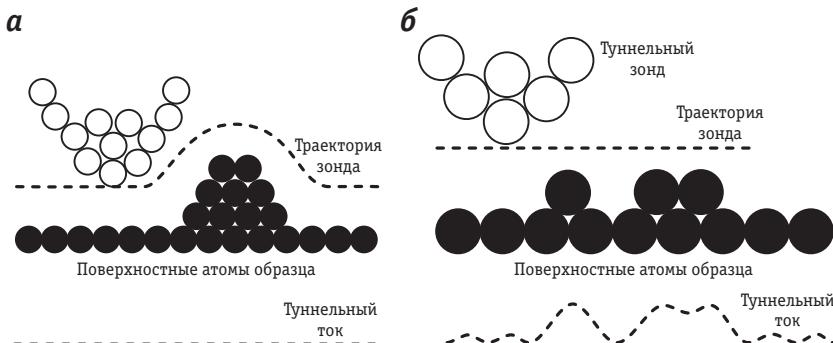


Рис. 7.23. Схематическое изображение режимов работы СТМ:

а — режим постоянного тока; б — режим постоянной высоты

атомно-гладких образцов или их участков. Дело в том, что в отсутствие контроля величины тока через петлю обратной связи при высотах неоднородностей, сравнимых с толщиной зазора, зонд может воткнуться в образец.

Приложения метода СТМ выходят за рамки топографических исследований поверхности и визуализации адсорбатов. По мере развития теории метода выявляются многочисленные проблемы интерпретации изображений, полученных с атомным и нанометровым разрешением. В первую очередь они связаны с неидеальностью острия зонда. Идеальный зонд СТМ — острие, на конце которого имеется единичный атом. При резкой зависимости тока от расстояния именно этот гипотетический атом должен вносить основной вклад в процесс туннелирования, и расстояние между ним и образцом должно соответствовать величине $H_{\text{тун}}$. В реальных системах вклад в туннельный ток вносят процессы туннелирования с нескольких (или даже многих) атомов на острие зонда, для которых расстояния зонд — поверхность различны. Регистрируемый ток в этом случае описывается соотношениями, в которых уравнения типа (7.8.1) интегрируются по расстоянию. При этом в режиме постоянного туннельного тока траектория зонда уже оказывается отличной от профиля поверхности, если только поверхность не является атомно-гладкой. Существуют деконволюционные алгоритмы, позволяющие восстанавливать реальный профиль поверхности по зарегистрированному искаженному.

Атомно-силовая микроскопия. Метод СТМ можно использовать только для проводящих образцов. В середине 80-х годов был разработан аналог этого метода, позволяющий с атомным разрешением сканировать любые материалы, — метод атомно-силовой микроскопии. Чаще всего используется англоязычное обозначение этого метода AFM (atomic force microscopy). Метод основан на столь же резкой, как и для туннельного тока, зависимости силы взаимодействия зонд — образец F_{ac} от расстояния между ними H_{ac} . Такая зависимость имеет степенной характер и в первом приближении может быть представлена соотношением

$$F_{\text{ac}}(H_{\text{ac}}) = \frac{\text{const}}{H_{\text{ac}}^{13}} - \frac{\text{const}'}{H_{\text{ac}}^7}. \quad (7.8.2)$$

Первый член в уравнении (7.8.2) описывает короткодействующие силы отталкивания между электронами двух материалов, локализованными в зазоре, а второй — действующие на больших расстояниях силы притяжения между зондом и образ-

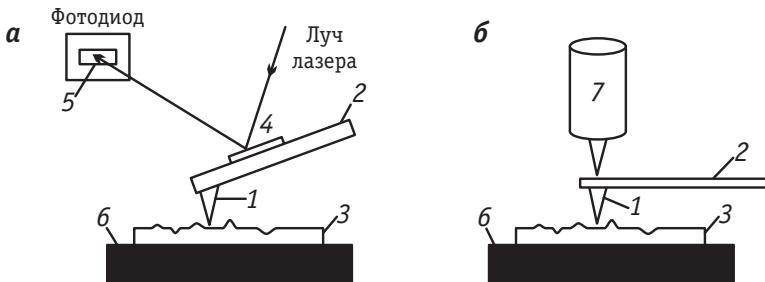


Рис. 7.24. Устройство и принцип действия атомно-силового микроскопа:
 а — фоторегистрация высоты зонда; б — регистрация высоты с использованием зонда туннельного микроскопа

цом. На рис. 7.24 схематически изображено устройство атомно-силового микроскопа. Зонд 1 (так называемый кантливер, обычно изготавливаемый из кремния) укреплен на пружине 2 и находится вблизи образца 3. В наиболее распространенной конструкции на пружине укрепляется зеркало 4, направляющее лазерный луч к фоточувствительному устройству 5, — таким образом производится регистрация вертикальных перемещений иглы. Механические перемещения (подвод и сканирование) осуществляются с помощью пьезокерамического устройства 6, аналогичного применяемому в методе СТМ. В менее распространенной версии вертикальные перемещения регистрируют с помощью туннельного зонда 7.

Атомно-силовой микроскоп может работать в бесконтактном и контактном режимах. В первом случае силы притяжения [второе слагаемое в правой части уравнения (7.8.2)] больше сил отталкивания. При сканировании зонду 1 навязывают механические колебания с частотой, близкой к резонансной частоте пружины 2, и регистрируют изменение частоты вибраций, вызванное притяжением зонда к поверхности. Это изменение частоты связано линейным соотношением с изменением силы притяжения, поэтому разностный частотный отклик в разных точках поверхности оказывается зависящим от локального расстояния зонд — образец и позволяет построить изображение профиля поверхности. Амплитуды колебаний составляют порядка нанометра, поэтому среднее расстояние между зондом и поверхностью в таких опытах должно быть не менее нескольких нанометров.

В контактном режиме атомно-силового микроскопа подвод осуществляют на меньшие расстояния, на которых преобладают силы отталкивания. Тогда игла фактически контактирует с поверхностью, и изменения ее высоты в ходе сканирования непо-

средственno описывают искомый профиль. Это, однако, может вызывать различные изменения в состоянии поверхности.

Проблема взаимодействия зонд—образец возникает при использовании не только туннельной и атомно-силовой микроскопии, но и других родственных зондовых методов локального исследования поверхности, которые в совокупности обычно называют *сканирующая зондовая микроскопия* (SPM, scanning probe microscopy). В качестве зонда (probe) можно использовать не только твердое острие, но также луч света или акустический сигнал. Еще одной серьезной общей проблемой для всех методов этого типа является интерпретация изображений, которая особенно сложна для неоднородных по составу поверхностей. В этом случае значения констант, входящих в уравнения типа (7.8.1) и (7.8.2), для разных точек поверхности различаются, и зарегистрированный в любом режиме профиль поверхности отличается от истинного даже в случае использования «идеального» зонда. Действительно, на участках с более резкой зависимостью $I_{\text{тун}}$ или F_{ac} от расстояния профиль при прочих равных условиях будет более глубоким, чем на участках со слабой зависимостью.

Для корректировки таких сложных изображений необходимо проводить не только сканирование поверхности, но также и локальные измерения зависимостей тока или силы от высоты, тока или высоты от приложенного напряжения и т. п. Все указанные зависимости представляют собой фактически локальные спектры поверхности, поэтому их объединяют в группу методов зондовой спектроскопии. Наибольшее развитие получила туннельная спектроскопия. Если локальный спектральный отклик удается регистрировать достаточно быстро, можно осуществлять специальные виды сканирования в более сложных режимах. Наиболее типичным является последовательное измерение дифференциальных вольтамперных характеристик в разных точках поверхности (сканирующая туннельная спектроскопия) — при этом получается фактически профиль распределения сопротивления в туннельном зазоре (сопротивление резко зависит от свойств наноразмерных участков неоднородного материала образца).

Существуют комбинированные зондовые методы, в которых используется твердый зонд с вмонтированным вдоль его оси световодом. Это имеет большое значение для исследования многокомпонентных материалов, особенно при наличии на поверхности полупроводниковых участков, проводимость которых изменяется при освещении. В настоящее время практически все зондовые методы реализованы *in situ* в растворах электролитов.

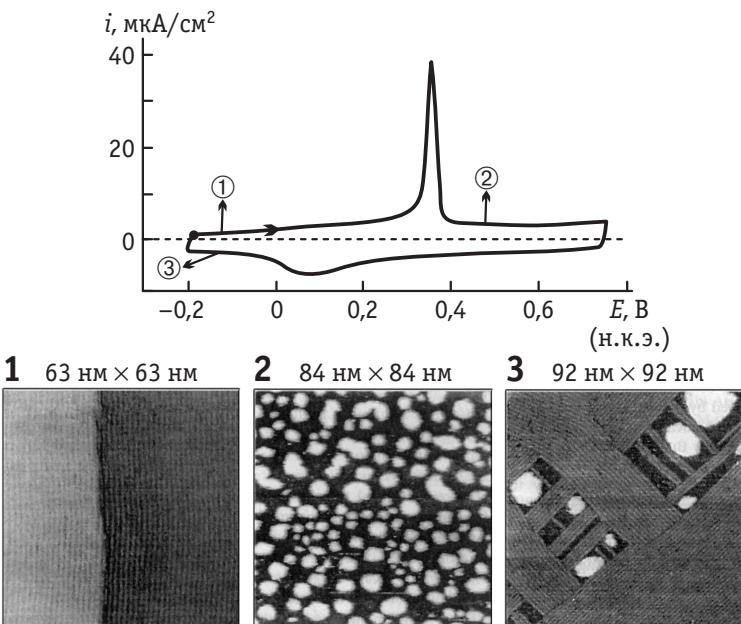


Рис. 7.25. Вольтамперограмма монокристаллического электрода Au(100) и туннельно-микроскопические изображения поверхности, зарегистрированные в разных областях потенциалов в ходе электрохимически индуцированной реконструкции

Применительно к исследованиям адсорбции на электродах наиболее важные результаты, полученные зондовыми методами, относятся к структурам адсорбционных слоев. В исследованиях на гранях монокристаллов для многих адсорбатов (как ионов, так и атомов) удалось наблюдать упорядоченные структуры, отвечающие разным заполнениям поверхности. Это очень важно для моделирования процессов адсорбции, так как позволяет перейти от термодинамического описания в терминах энергии адсорбции к микроскопическим моделям, оперирующим с элементарными взаимодействиями. По мере развития техники зондовых методов удалось существенно повысить быстродействие, поэтому на рубеже веков стало возможным зондовое исследование не только равновесных адсорбционных слоев, но и их динамики, прямое наблюдение с атомарным разрешением фазовых переходов в адсорбционных слоях, а также процессов поверхностной реконструкции, индуцированной адсорбцией. На рис. 7.25 приведены СТМ-изображения грани Au(100), зарегистрированные в ходе измерения вольтамперограммы.

7.9. Вакуумно-электрохимические системы и рентгеновские методы исследования электрохимических межфазных границ

Возможности физических методов для исследований в вакууме чрезвычайно широки, и в физике поверхности вакуумные исследования являются наиболее информативными. Они позволяют на атомарном уровне устанавливать закономерности индуцированной реконструкции адсорбции, а в ряде случаев (в сочетании с методом термодесорбции) также и строение адсорбционных слоев.

М. Вивер предложил использовать вакуумные методы для моделирования электрохимических межфазных границ. Например, в камере с глубоким вакуумом при низких температурах (90 К) на поверхность Pt(111) дозированно наносятся разные количества атомов калия. При этом из-за существенной разницы работ выхода электрона W_e^K и W_e^{Pt} электроны с атомов К переходят в платину, а образовавшиеся ионы K^+ остаются на ее поверхности. Таким образом, на поверхности Pt(111) в этих условиях происходит пространственное разделение заряда, а количество введенных атомов калия в расчете на единицу поверхности определяет плотность заряда q . Одновременно при введении различных количеств атомов калия измеряют изменение работы выхода электрона из платины ΔW_e^{Pt} . Поскольку химический потенциал электрона в объеме платины при этом не изменяется, то величина ΔW_e^{Pt} характеризует изменение поверхностного потенциала Pt(111): $\Delta\chi = \Delta W_e^{Pt} / e_0$. На основе полученных данных нетрудно рассчитать емкость образованного на поверхности Pt(111) двойного электрического слоя: $C = \Delta q / \Delta\chi$. Величина этой емкости по данным М. Вивера и сотр. оказалась равной приблизительно 6 мкФ/см².

Аналогичные эксперименты проводились и при нанесении на поверхность Pt(111) дозированных количеств молекул разных растворителей (дейтерированной воды, метанола, ацетонитрила). Отметим, что использование низких температур (90 К) было необходимо для того, чтобы взаимодействие этих молекул с поверхностью платины не приводило к их распаду. Количество введенных молекул растворителей варьировалось в таких пределах, чтобы на поверхности Pt(111) находилось до шести монослоев. Как показал эксперимент, основное изменение ΔW_e^{Pt} происходило в результате формирования первых двух монослоев молекул указанных растворителей. При этом наблюдалось почти двукрат-

ное увеличение емкости двойного слоя. Такие изменения C были связаны с ростом диэлектрической постоянной формирующегося двойнослоистого конденсатора. Отметим, что близкие значения двойнослоистой емкости на границе Pt(111) с соответствующим растворителем получаются и в обычных электрохимических системах в той же самой области q . Но при таком сравнении следует учитывать также некоторое изменение емкости из-за изменения температуры и перехода от жидкого растворителя к твердому.

В 1970–1980-е годы большие надежды возлагались на быстрый прогресс исследований электрохимической межфазной границы в вакуумно-электрохимических установках. Эти сложные установки включают в себя специальные шлюзы, через которые извлеченный из раствора электрод можно переносить в вакуумную камеру без промежуточного контакта с атмосферой. Электрохимическая часть установки снабжена трехэлектродной ячейкой, а вакуумная — различными приставками для дифракционных и спектроскопических измерений, которые в растворе провести по тем или иным причинам нельзя. Обычно в вакуумно-электрохимических установках извлеченные электроды исследуют методом дифракции медленных электронов (LEED — low energy electron difraction) и каким-либо аналитическим методом (Оже-электронная спектроскопия, электронная спектроскопия энергетических потерь и т. п.). Опыт показал, что использование сложных и дорогостоящих вакуумно-электрохимических установок целесообразно только для систем, в которых протекает прочная хемосорбция (т. е. таких, в которых при извлечении электрода состав поверхностного слоя не меняется). В то же время многие фундаментальные задачи требуют исследований обратимой адсорбции и ее влияния на структуру поверхности электродов.

В общем случае рентгеновские методы (см. раздел 1.5) позволяют получить наиболее полную структурную информацию в терминах радиальных функций распределения. Многочисленные препятствия, связанные с взаимодействием рентгеновского излучения с веществом (высокой проникающей способностью), в принципе преодолимы. Рентгенодифрактометрические эксперименты удается проводить *in situ* в тонкослойных ячейках, а информацию о структуре одного поверхностного слоя получать с использованием малых углов падения (grazing X-ray — «скользящий» рентгеновский луч). Однако методические ограничения приводят к тому, что измерения в режиме рентгеновского отражения на постоянной длине волн возможны далеко не для лю-

бых систем. Поэтому все большее распространение получают методы *in situ* рентгеновской спектроскопии.

Источники синхротронного излучения обеспечивают возможность использования довольно широкого диапазона: от 3 до 50 кэВ. Обычно спектральные измерения проводят в более узкой области — 6–10 кэВ. Нижняя граница этого интервала определяется тем, что жесткое рентгеновское излучение практически не поглощается в растворе.

Наибольшее распространение получили два метода рентгеновской спектроскопии: расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure) и структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения (XANES, X-ray absorption near-edge structure). Порог поглощения обычно располагается в области спектра, близкой к 8 кэВ, спектры EXAFS регистрируются при энергиях, на 0,05 кэВ и более превышающих пороговое значение.

По данным рентгеноспектроскопических методов можно получить сведения о межатомных расстояниях на поверхности в довольно широком интервале — 1–100 нм, т. е. одновременно исследовать ближний и дальний порядок. Положение порога поглощения чувствительно как к природе поверхностных атомов, так и к их координации.

Наибольшие успехи в применении *in situ* рентгеновских методов к задачам адсорбции на электродах достигнуты для систем, в состав которых входят тяжелые атомы. Достаточно успешно удается исследовать также начальные стадии образования поверхностных оксидов (необратимую адсорбцию кислорода). Однако значительно шире такие методы используются для исследования систем, в которых происходит изменение фазового состава поверхностного слоя (рост оксидных и солевых пленок, электроосаждение металлов и сплавов, внедрение посторонних ионов и атомов).

7.10. 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 об-

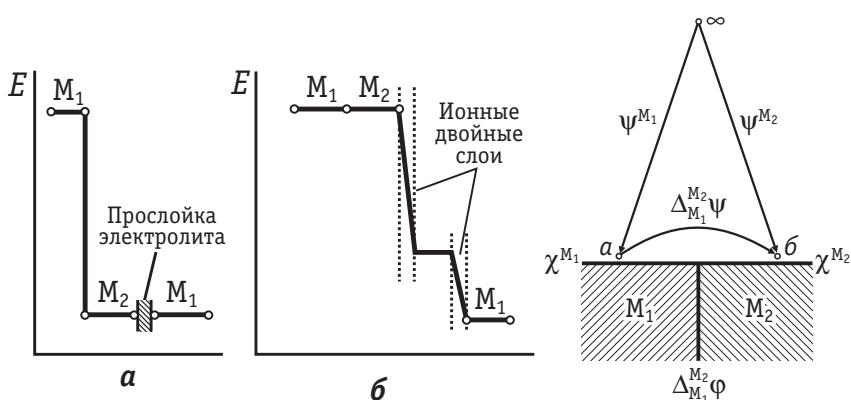


Рис. 7.26. Локализация разности потенциалов в

правильной разомкнутой электрохимической цепи

$M_1 | M_2 | \text{электролит} | M_1$:

a — по теории Вольта; *б* — по теории Нернста

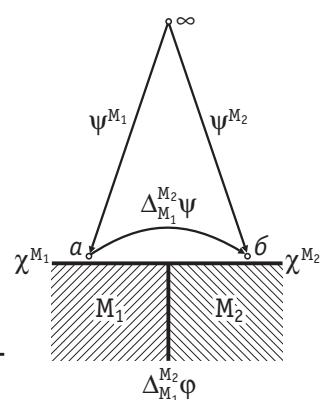


Рис. 7.27. Скачки потенциала

на границе двух металлов

разования ЭДС возникли две проблемы: так называемые *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. 7.26, *а*). Это означает, что по теории Вольта

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1}, \quad (7.10.1)$$

где $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ — вольта-потенциал на границе двух металлов, равный разности соответствующих внешних потенциалов (рис. 7.27).

Поскольку точки *а* и *б* на рис. 7.27 расположены в пределах одной и той же фазы (т. е. в воздухе у поверхности двух разных металлов), то вольта-потенциал $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ доступен экспериментальному определению¹. 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

¹ 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 7.2. 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: грань {100}	-0,65
Галлий	-0,69	грань {110}	-0,76
Свинец	-0,60	грань {111}	-0,46
Кадмий	-0,75	Золото: грань {110}	+0,19
Таллий	-0,71	грань {111}	+0,57
Олово	-0,43	Платина (рН 2,4)	+0,19
Индий	-0,65	Родий (рН 2,4)	-0,01
Висмут	-0,38	Иридиум (рН 2,4)	-0,01
Сурьма	-0,15		

* Как было показано в разд. 7.6, для металлов подгруппы платины, на поверхности которых адсорбируются атомы водорода и кислорода, величина $E_{q=0}$ зависит от рН раствора (см. табл. 7.1). Приведенные в таблице данные для платиновых металлов относятся к дисперсным электролитическим осадкам.

границе двух металлов и разностью потенциалов соответствующей электрохимической цепи.

В противовес теории Вольта В. Нернст выдвинул теорию, согласно которой на границе двух различных металлов скачка потенциала не возникает, а ЭДС цепи обусловлена алгебраической суммой скачков потенциала в ионных двойных слоях на границах раствора с обоими электродами (см. рис. 7.26, 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 равна абсолютному электродному потенциальному (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 Нернству, должны быть одинаковыми на всех металлах. Экспери-

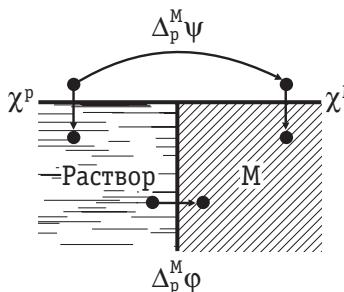


Рис. 7.28. Скачки потенциала на границе раствор/металл
Рис. 7.28. Скачки потенциала на границе раствор/металл

ментальные данные по нулевым точкам, приведенные в табл. 7.2, 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 гальванического потенциала на границе электрод/раствор.

Рассмотрим пути решения проблемы Вольта и абсолютного скачка потенциала. Пусть равновесная электрохимическая цепь имеет вид, изображенный на рис. 6.2, а. Осуществим перенос единицы воображаемого заряда из металла M_1 , находящегося слева, следующим образом: из точки внутри металла M_1 в точку в воздушной фазе вблизи M_1 (работа переноса равна $-\chi^{M_1}$); затем из точки вблизи M_1 в точку, находящуюся также в воздушной фазе, но вблизи M_2 (работка равна $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$); далее из точки вблизи M_2 в точку в воздушной фазе вблизи раствора (работка равна $-\Delta_{p}^{M_2} \psi$); далее из точки вблизи раствора в точку вблизи металла M_1 , находящегося справа (работка равна $\Delta_p^{M_1} \psi$), и, наконец, из точки вблизи M_1 внутрь этого металла (работка равна χ^{M_1}). Поскольку суммарная работа такого переноса равна ЭДС цепи, то

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + \Delta_p^{M_1} \psi - \Delta_{p}^{M_2} \psi. \quad (7.10.2)$$

Уравнение (7.10.2) является, по существу, решением проблемы Вольта, так как связывает ЭДС электрохимической цепи с вольта-потенциалом на границе двух металлов, служащих электродами этой цепи. Это решение можно детализировать, используя соотношение между вольта-потенциалами на границе раствор/металл и скачками потенциала в ионных двойных слоях. Как следует из рис. 7.28,

$$\Delta_p^M \psi = \chi^P + \Delta_p^M \phi - \chi^M. \quad (7.10.3)$$

Воспользовавшись уравнением (7.1.8), уравнение (7.10.3) для раствора, не содержащего поверхностно-активных ионов или молекул, можно переписать в виде

$$\Delta_{\text{p}}^{\text{M}} \Psi = \chi^{\text{p}} - \chi^{\text{p(M)}} + \Delta\varphi + \chi^{(\text{M})\text{p}} - \chi^{\text{M}} = \Delta\varphi + \delta\chi^{\text{M}} - \delta\chi^{\text{p}}, \quad (7.10.4)$$

где $\delta\chi^{\text{M}} = \chi^{\text{(M)p}} - \chi^{\text{M}}$ — изменение поверхностного потенциала металла, обусловленное его контактом с раствором; $\delta\chi^{\text{p}} = \chi^{\text{(p)M}} - \chi^{\text{p}}$ — связанное с той же причиной изменение поверхностного потенциала раствора.

Подставляя выражение (7.10.4) для двух металлов в уравнение (7.10.2), находим:

$$E = \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_2} \Psi + (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2) + (\delta\chi_1^{\text{M}} - \delta\chi_2^{\text{M}} + \delta\chi_2^{\text{p}} - \delta\chi_1^{\text{p}}). \quad (7.10.5)$$

При сравнительно слабом взаимодействии металлов M_1 и M_2 с молекулами растворителя можно предположить, что в поверхностно-неактивном растворе величины $\delta\chi_i^{\text{M}}$ и $\delta\chi_i^{\text{p}}$ на двух электродах приблизительно компенсируют друг друга, и тогда из уравнения (7.10.5) следует:

$$E \approx \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_2} \Psi + (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2). \quad (7.10.6)$$

Уравнение (7.10.6), 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 (7.10.6), а в теории Нернста — только второе.

Для проверки уравнения (7.10.6) удобно рассмотреть его частный случай, когда $q = 0$, $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2 = 0$ и, следовательно,

$$E_{q=0} \approx \Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_2} \Psi. \quad (7.10.7)$$

Согласно уравнению (7.10.7), разность потенциалов нулевого заряда двух металлов должна быть приблизительно равна их вольта-потенциалу. Табл. 7.3 содержит экспериментальные данные, позволяющие оценить точность, с которой выполняется соотношение (7.10.7).

Как видно из табл. 7.3, для ряда металлов экспериментальные данные согласуются с приближенным соотношением (7.10.7). Однако при сравнении Hg с Cd и особенно с Ga различие по-

Таблица 7.3. Сопоставление разностей потенциалов нулевого заряда в водных растворах и вольта-потенциалов соответствующих металлов

Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_2} \Psi$, В	Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{\text{M}_1}^{\text{M}_2} \Psi$, В
Hg–Tl	0,52	0,53	Hg–In	0,46	0,42
Hg–Sn	0,23	0,19	Hg–Pb	0,41	0,32
Hg–Bi	0,19	0,21	Hg–Cd	0,56	0,38
Hg–Sb	-0,04	-0,06	Hg–Ga	0,50	0,25

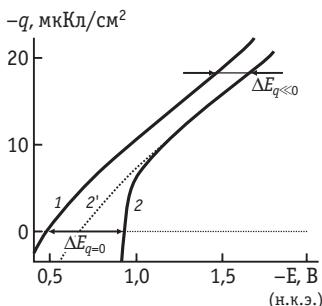


Рис. 7.29. Кривые заряда поверхности ртутного (1) и галлиевого (2) электродов в водном растворе 0,1 M Na_2SO_4 . Пунктирная кривая 2' проведена симметрично кривой 1

тенциалов нулевого заряда явно превышает соответствующие величины $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$, и этот эффект нельзя объяснить ошибкой эксперимента. Ход кривых заряда на ртути и галлии в водном растворе поверхностно-неактивного электролита показан на рис. 7.29¹. Как видно из этого рисунка, величина $\Delta E_{q=0}$ существенно превышает разность потенциалов этих двух металлов при одинаковом достаточно большом отрицательном заряде электрода. При этом оказывается, что $\Delta E_{q \ll 0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi$.

Полученные результаты можно объяснить тем, что между атомами кислорода в молекулах H_2O и незаряженной поверхностью металла существует донорно-акцепторное взаимодействие, которое проявляется гораздо сильнее в случае галлия, чем в случае ртути. Возникающие вследствие такого взаимодействия хемосорбированные на галлии диполи воды вносят существенный вклад в отрицательную составляющую гальвани-потенциала ($\Delta_p^{\text{Ga}}\phi|_{q=0}$). Таким образом, потенциал нулевого заряда галлиевого электрода оказывается более отрицательным, чем этого можно было бы ожидать, если бы донорно-акцепторное взаимодействие диполей воды с незаряженной поверхностью галлия было таким же, как и на ртути (см. пунктирную линию на рис. 7.29). При переходе от $q = 0$ к $q < 0$ отрицательные заряды поверхности начинают препятствовать донорно-акцепторному взаимодействию атомов кислорода из молекул H_2O с поверхностью металла, поэтому рассмотренное выше различие галлия и ртути исчезает: $\Delta E_{q \ll 0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi$.

Исследования двойного электрического слоя, проведенные на ртутном и галлиевом электродах в неводных растворителях, подтверждают эти выводы. В ацетонитрильных растворах донорно-акцепторное взаимодействие диполей растворителя с незаряженной поверхностью галлия гораздо слабее, чем в воде, поэтому в этой системе $\Delta E_{q=0} \approx \Delta E_{q \ll 0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2}\psi$. С другой стороны, в диметилсульфоксиде, молекулы которого еще сильнее взаимодействуют

¹ При построении графиков по данным для ртутного и ртутеподобных электролов удобно использовать шкалу $-E$, так как экспериментальному определению доступны интервалы потенциалов, отвечающие в шкалах н.к.э., н.в.э. и др. преимущественно отрицательным значениям.

ют с незаряженной поверхностью галлия, чем молекулы H_2O , различие разностей $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta E_{q \ll 0}$ для пары $Hg-Ga$ оказывается еще больше, чем в воде, но по-прежнему $\Delta E_{q \ll 0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi$.

Рассмотрим теперь проблему абсолютного скачка потенциала. Поскольку невозможно измерить электрическую разность потенциалов между точками, расположенными в различных по составу фазах (см. главу 6), то эту проблему нельзя решить экспериментальным путем. Можно показать, что величина $\Delta_p^M \phi$ не может быть рассчитана чисто термодинамически без привлечения модельных представлений. Но если на основе модельных представлений оценить поверхностные потенциалы раствора χ^P и металла χ^M , то тогда $\Delta_p^M \phi$ можно рассчитать по уравнению (7.10.3), воспользовавшись опытной величиной вольта-потенциала раствор/металл $\Delta_p^M \psi$. Оценки поверхностного потенциала воды различными модельными методами 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 поверхностных потенциалов 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 «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 $V_{эл} = e_0 \chi^M$. Помещая электроны в потенциальный «металл-ящик» с глубиной $V = V_{обм} + V_{эл}$ (рис. 7.30), следует иметь в виду, что на каждом энергетическом уровне, согласно принципу Паули, могут находиться не более двух электронов с квантовыми спиновыми числами

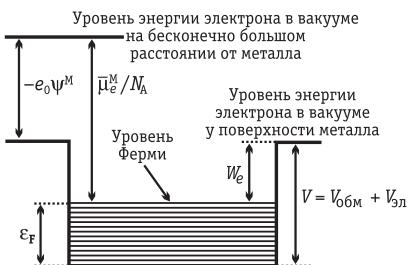


Рис. 7.30. Схема потенциального «металла-ящика» в модели «желе»

ми $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, поэтому электроны будут заполнять уровни со всеми возрастающей кинетической энергией. Самый высокий заполненный энергетический уровень при $T = 0$ К называется уровнем Ферми (см. рис. 7.30). Кинетическая энергия на уровне Ферми ϵ_F рассчитывается по формуле Зоммерфельда:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\rho_e}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (7.10.8)$$

где \hbar — 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 нм^3 , то $\epsilon_F = 0,365 \rho_e^{2/3}$.

Как видно из рис. 7.30, кинетическая энергия электронов уменьшает глубину потенциальной ямы, уменьшая тем самым работу выхода электрона W_e :

$$W_e = V - \epsilon_F = e_0 \chi^M + V_{\text{обм}} - \epsilon_F. \quad (7.10.9)$$

С другой стороны, используя понятие электрохимического потенциала [см. уравнения (6.1.5), (6.1.6) и рис. 7.30], работу выхода электрона, выраженную в эВ, можно записать в виде

$$W_e = -e_0 \psi^M - \frac{\bar{\mu}_e^M}{N_A} = e_0 \chi^M - \frac{\bar{\mu}_e^M}{N_A}, \quad (7.10.10)$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Сравнивая уравнения (7.10.9) и (7.10.10), приходим к выводу о том, что

$$\frac{\bar{\mu}_e^M}{N_A} = \epsilon_F - V_{\text{обм}} \quad (7.10.11)$$

и

$$\frac{\bar{\mu}_e^M}{N_A} = \epsilon_F - V - e_0 \psi^M. \quad (7.10.12)$$

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 $V_{\text{обм}}$.

При $T > 0$ К часть электронов переходит на уровни с энергией $\epsilon > \epsilon_F$, а на уровнях с энергией $\epsilon < \epsilon_F$ появляются вакансии. Вероятность найти электрон на уровне с энергией ϵ_F определяется формулой статистики Ферми — Дирака:

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}}. \quad (7.10.13)$$

Расчет по этой формуле показывает, что при комнатной температуре ширина полосы, где заполнение уровней электронами изменяется от 0 до 1, составляет около 0,025 эВ. Это на два порядка меньше как экспериментальных величин W_e , так и рассчитанных значений ε_F . Таким образом, формулы (7.10.9), (7.10.11) и (7.10.12) оказываются достаточно точными и при обычных температурах.

Использование модели «желе» позволяет оценить 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» находят $V_{\text{обм}}$, затем по формуле (7.10.8) — ε_F , а после этого, используя опытные значения W_e , по уравнению (7.10.9) определяют χ^M . Совпадение найденных двумя способами величин χ^M указывает на применимость к данному металлу модели «желе». Ниже приведены рассчитанные двумя способами поверхностные потенциалы цинка, кадмия и индия, а также вычисленные по уравнению (7.10.3) соответствующие значения гальванических 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
$(\Delta_{H_2O}^M \Phi)_{q=0}$, 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 | H₂O образуют оксидные пленки. Для расчета χ^M и $\Delta_p^M \Phi$ в случае металлов, к которым неприменима модель «желе», необходима разработка более совершенной модели.

Следует отметить, что в последние годы наметилась тенденция «переопределить» проблему абсолютного потенциала, придав ей другой смысл. Так, в работах С. Трасатти и Р. Парсонса эта проблема рассмотрена в терминах разделения ЭДС цепи на два «абсолютных» потенциала, представляющие собой не гальванические потенциалы, а некоторые доступные для измерения величины, относящиеся только к одному металлу.

Если два металла M_1 и M_2 находятся в равновесии друг с другом (см. рис. 7.27), то работа переноса электрона через их границу равна нулю. Поэтому работа переноса электрона из точки a в точку b на рис. 7.27 через оба металла равна $-W_e^{M_1} + W_e^{M_2}$, а через воздух — $-e_0 \Delta_{M_1}^{M_2} \psi$. Из равенства этих работ следует, что вольта-потенциал на границе двух металлов равен разности работ выхода электрона:

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \psi = \frac{W_e^{M_1}}{e_0} - \frac{W_e^{M_2}}{e_0}. \quad (7.10.14)$$

Подстановка этой формулы в уравнение (7.10.2) дает:

$$E = \left(\Delta_p^{M_1} \psi + \frac{W_e^{M_1}}{e_0} \right) - \left(\Delta_p^{M_2} \psi + \frac{W_e^{M_2}}{e_0} \right). \quad (7.10.15)$$

Величина

$$E_K = \Delta_p^M \psi + \frac{W_e^M}{e_0} \quad (7.10.16)$$

относится только к одному из металлов электрохимической цепи в контакте с данным раствором, а ЭДС цепи равна разности двух таких величин. Именно такое решение проблемы абсолютных потенциалов было предложено Е. А. Каневским в начале 50-х годов XX в., и именно выражение (7.10.16) С. Трасатти и Р. Парсонс рекомендуют называть *абсолютным электродным потенциалом*. Как было показано А. Н. Фрумкиным и Б. Б. Дамаскиным, потенциал Каневского, выраженный в вольтах, численно совпадает с выраженной в электронвольтах реальной свободной энергией сolvатации электрона вблизи электрода, находящегося в электронном равновесии с раствором (см. раздел 6.5). Расчет показывает, что для стандартного водородного электрода абсолютный потенциал Каневского $E_K = 4,44$ В. Практического использования величины E_K , однако, не находят, поскольку они определяются с гораздо меньшей точностью, чем относительные электродные потенциалы.

7.11. Развитие модельных представлений 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. Гуй и независимо от него в 1913 г. Д. Чапмен предложили *теорию диффузного слоя*. В теории Гуи — Чапмена ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода. Математически эта теория построена точно так же, как возникшая позже теория Дебая — Хюккеля (см. главу 3). 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:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i \left[c_{i0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \phi_x}{RT}\right) \right], \quad (7.11.1)$$

где ϕ_x — потенциал в пределах двойного электрического слоя на расстоянии x от поверхности металла.

Теория Гуи — Чапмена качественно объясняла зависимость емкости и пограничного натяжения от концентрации электролита и температуры. Однако количественный расчет емкости двойного слоя по этой теории при $\phi_0 = 1$ 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 — Хюккеля. Одновременно в теории Штерна были учтены силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом, что позволило интерпретировать явления, связанные со специфической адсорбцией ионов.

Предполагалось, что двойной электрический слой состоит из двух частей: плотного и диффузного, разделенных плоскостью, получившей название *плоскости Гельмгольца*. Толщина плотно-

го слоя равна радиусу гидратированных ионов (0,3–0,4 нм), а его диэлектрическая постоянная значительно ниже диэлектрической постоянной в объеме раствора. Это обусловлено довольно жесткой ориентацией диполей растворителя в плотном слое как под действием электрического поля электрода, так и в результате их взаимодействия с металлом. В диффузном слое диэлектрическая постоянная принималась равной диэлектрической постоянной растворителя в объеме раствора. Толщина диффузного слоя теоретически бесконечна, но практически вводилась некоторая эффективная толщина, аналогичная радиусу ионной атмосферы в теории Дебая — Хюккеля.

В теории Штерна не учитывалось различие минимального расстояния, до которого могут приближаться к поверхности электрода электрические центры поверхностно-неактивных и специфически адсорбирующихся ионов. В действительности, однако, ионы, которые специфически адсорбированы, частично дегидратированы со стороны металла, а потому они входят внутрь плотного слоя, и их электрические центры располагаются ближе к поверхности электрода, чем такие же центры полностью гидратированных поверхностно-неактивных ионов. В результате вместо одной плоскости Гельмгольца необходимо было ввести две плоскости: внутреннюю и внешнюю. На *внутренней плоскости Гельмгольца* локализуются центры специфически адсорбированных ионов, а *внешняя плоскость Гельмгольца* представляет собой границу максимального приближения к поверхности электрических центров всех ионов, находящихся в диффузной части двойного слоя и участвующих в тепловом движении. Детальная модель ионного двойного слоя с учетом двух плоскостей Гельмгольца была развита в работах Д. Грэма (1947–1958 гг.).

Кроме разности потенциалов, создаваемой зарядами металла и ионами двойного слоя, электрические свойства границы раздела электрод/раствор зависят также от находящихся на поверхности диполей растворителя. Ориентация диполей, естественно, изменяется при изменении заряда электрода. Модели двойного электрического слоя, учитывающие изменение ориентации диполей растворителя, разрабатывались с начала 1960-х годов. В первых моделях Р. Уоттс-Тобина (1961 г.) и Дж. Макдональда (1962 г.) предполагалось существование в плотной части двойного слоя двух состояний диполей воды, ориентированных либо положительным, либо отрицательным концом к поверхности электрода. Эти диполи взаимодействовали с зарядами электрода и друг с другом по законам классической электростатики. В результате при

изменении заряда электрода изменялось долевое отношение диполей с противоположными ориентациями. В дальнейшем модели этого типа уточнялись с учетом значительного числа эффектов, в том числе: возможного образования ассоциатов из двух или более молекул растворителя; наличия диполей, ориентированных параллельно или наклонно к поверхности; существования неэлектростатических взаимодействий между молекулами растворителя как в пределах ближайшего к поверхности монослоя, так и в соседних слоях.

Существенную роль в строении двойного электрического слоя на границе электрод/раствор играет также выход электронного газа за пределы кристаллической решетки металла (ионного остова). Тем не менее долгое время авторы модельных теорий двойного электрического слоя этого эффекта не учитывали, полагая, что поверхностный потенциал металла $\chi^{M(p)}$, измененный контактом с растворителем, не зависит от заряда электрода q (см. раздел 7.1). В действительности, однако, это допущение неверно, и зависимость $\chi^{M(p)}$ от q должна отразиться как на емкости двойного электрического слоя, так и на пограничном напряжении электрода. Вклад «металлической» составляющей в емкость двойного слоя был впервые рассмотрен О. Райсом еще в 1928 г. Но эта работа значительно опередила свое время, и к обсуждению роли электронов металла в структуре и свойствах границы раздела электрод/раствор ученыe всерьез приступили лишь в 80-х годах XX в.

Наконец, следует напомнить, что на строение границы между электродом и раствором существенное влияние оказывает адсорбция нейтральных органических молекул. В этом случае раздвигаются обкладки эффективного двойнослоиного конденсатора, снижается диэлектрическая постоянная плотного слоя, а также возникает дополнительный скачок потенциала, связанный с ориентированной адсорбцией органических диполей. Первая модель, описывающая обратимую адсорбцию на границе ртуть/вода простых алифатических соединений, была предложена А. Н. Фрумкиным еще в 1926 г. В основу этой модели, получившей название *модели двух параллельных конденсаторов*, были положены два уравнения, связывающие степень заполнения поверхности органическим веществом с его объемной концентрацией (изотерма адсорбции) и с зарядом электрода. Введение некоторых уточнений в эту модель позволило в дальнейшем с ее помощью описать весьма сложную форму кривых дифференциальной емкости (см. рис. 7.16) на границе ряда металлов

(Hg, Bi, Pb, Sn, Cd, Tl, Ga) с водными растворами многих органических веществ. В последние годы были предприняты усилия по разработке статистических теорий обратимой адсорбции органических молекул на поверхности электрода.

В последующих разделах кратко рассмотрены основные модельные представления о границе раздела металлический электрод/раствор в системах разного состава. В последнем разделе этой главы (раздел 7.15) обсуждаются некоторые особенности строения двойного слоя на границах металл/расплав и полупроводник/раствор.

7.12. Современные модельные представления о двойном электрическом слое в растворах поверхностно-неактивных электролитов

Как уже отмечалось в разделе 7.1, в растворе поверхностно-неактивного электролита, не содержащего добавок органических соединений, гальвани-потенциал $\Delta_{M_1}^{M_2} \phi$ имеет три составляющие:

- 1) скачок потенциала, который обусловлен выходом электронной плотности за пределы ионного остова металла и равен поверхностному потенциалу этого металла, измененному контактом с растворителем: $\Delta\phi_{\text{мет}} = \chi^{M(p)}$;
- 2) скачок потенциала, который вызван некоторой предпочтительной ориентацией примыкающих к электроду диполей растворителя и равен поверхностному потенциалу раствора, измененному из-за его контакта с металлом: $\Delta\phi_{\text{дип}} = -\chi^{p(M)}.$ ¹
- 3) ионный скачок потенциала $\Delta\phi_{\text{ион}}$, обусловленный зарядом электрода q и компенсирующими этот заряд ионами раствора.

Ионный скачок потенциала, в свою очередь, разделяют на гельмгольцевскую составляющую $\Delta\phi_H$ (от поверхности металла $x = 0$ до внешней плоскости Гельмгольца $x = x_2$) и падение потенциала в диффузном слое, которое мы будем обозначать через ϕ_2 .

Таким образом, в соответствии с уравнением (7.1.8), при заряде электрода q

$$(\Delta_p^M \phi)_q = (\Delta\phi_{\text{мет}})_q + (\Delta\phi_{\text{дип}})_q + (\Delta\phi_H + \phi_2). \quad (7.12.1)$$

При потенциале нулевого заряда $\Delta\phi_H = 0$ и $\phi_2 = 0$, а поэтому

¹ Величины $\Delta\phi_{\text{дип}}$ и $\chi^{p(M)}$ имеют разные знаки, так как первая определяется работой переноса единичного положительного заряда из раствора к металлу, а вторая — такой же работой, но в обратном направлении.

$$(\Delta_p^M \phi)_{q=0} = (\Delta \phi_{\text{мет}})_{q=0} + (\Delta \phi_{\text{дип}})_{q=0}. \quad (7.12.2)$$

Следовательно, потенциал электрода ϕ_0 , измеренный относительно нулевой точки, т. е. от потенциала нулевого заряда в поверхностно-неактивном растворе, можно представить в виде

$$\phi_0 = [(\Delta \phi_{\text{мет}})_q - (\Delta \phi_{\text{мет}})_{q=0}] + [(\Delta \phi_{\text{дип}})_q - (\Delta \phi_{\text{дип}})_{q=0}] + (\Delta \phi_H + \phi_2). \quad (7.12.3)$$

Отметим, что в модели Гельмгольца в правой части уравнения (7.12.3) учитывалось только слагаемое $\Delta \phi_H$, в модели Гуи — Чапмена — только ϕ_2 , в моделях Штерна и Грэма — только сумма $(\Delta \phi_H + \phi_2)$. Как видно из уравнения (7.12.3), две последние модели не противоречат существованию скачков потенциала $\Delta \phi_{\text{мет}}$ и $\Delta \phi_{\text{дип}}$, но предполагают, что они не зависят от заряда электрода. На самом деле, однако, увеличение положительного заряда электрода затрудняет выход электронного газа за пределы ионного остова металла, так что $\delta q > 0$ соответствует $\delta(\Delta \phi_{\text{мет}}) < 0$. Одновременно увеличение положительного заряда благоприятствует росту числа диполей растворителя, ориентированных отрицательным концом к поверхности, и, следовательно, при $\delta q > 0$ величина $\delta(\Delta \phi_{\text{дип}}) < 0$. Разные знаки у δq и у соответствующих изменений скачков потенциала $\delta(\Delta \phi_{\text{мет}})$ и $\delta(\Delta \phi_{\text{дип}})$ эквивалентны тому, что производные $\frac{dq}{d(\Delta \phi_{\text{мет}})}$ и $\frac{dq}{d(\Delta \phi_{\text{дип}})}$, формально определяющие дифференциальные емкости $C_{\text{мет}}$ и $C_{\text{дип}}$, оказываются отрицательными.

Дифференцируя по заряду уравнение (7.12.3), получаем выражение для обратной величины общей дифференциальной емкости двойного электрического слоя:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{мет}}} + \frac{1}{C_{\text{дип}}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_2}, \quad (7.12.4)$$

где C_H и C_2 — емкости плотной и диффузной частей двойного слоя соответственно.

Из четырех слагаемых в правой части уравнения (7.12.4) два первых отрицательны, а два последних положительны. При этом, как следует из уравнения (7.12.4), чем меньше по абсолютной величине $C_{\text{мет}}$ и $C_{\text{дип}}$, тем больше суммарная емкость C . Если же при изменении заряда электрода абсолютная величина

$\left| \frac{1}{C_{\text{мет}}} + \frac{1}{C_{\text{дип}}} \right|$ становится равной сумме $\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_2}$, а затем превосходит последнюю, то на C, q -кривой происходит разрыв типа $\pm\infty$, по-

сле чего суммарная емкость C становится отрицательной. Этот результат получил название «катастрофы Купера — Гаррисона». В реальных системах такая «катастрофа» до сих пор не наблюдалась.

Следует отметить, что развитые к настоящему времени различными авторами модельные теории двойного электрического слоя приводят к различным соотношениям вкладов, обусловленных смещением электронного газа, ориентацией диполей растворителя и зарядом электрода, в Φ_0 и в $1/C$. С другой стороны, классическая теория Гуи — Чапмена при заданном заряде электрода и заданной концентрации раствора позволяет рассчитать скачок потенциала в диффузном слое Φ_2 и соответствующую емкость C_2 . Таким образом, целесообразно объединить слагаемые в уравнениях (7.12.3) и (7.12.4), относящиеся к плотной части двойного электрического слоя:

$$\Phi_{02} = [(\Delta\Phi_{\text{мет}})_q - (\Delta\Phi_{\text{мет}})_{q=0}] + [(\Delta\Phi_{\text{дип}})_q - (\Delta\Phi_{\text{дип}})_{q=0}] + \Delta\Phi_H; \quad (7.12.5)$$

$$\frac{1}{C_{02}} = \frac{1}{C_{\text{мет}}} + \frac{1}{C_{\text{дип}}} + \frac{1}{C_H}. \quad (7.12.6)$$

Теперь формулы (7.12.3) и (7.12.4) можно переписать в том виде, как они были записаны в теории Грэма, но с другим физическим смыслом величин Φ_{02} и C_{02} :

$$\Phi_0 = \Phi_{02} + \Phi_2; \quad (7.12.7)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{C_2}. \quad (7.12.8)$$

Согласно модели Грэма, в растворе поверхностно-неактивного электролита при $T = \text{const}$ величины Φ_{02} и C_{02} зависят от природы металла, природы растворителя и от заряда электрода, но не зависят от концентрации раствора. С другой стороны, величины Φ_2 и C_2 не зависят от природы металла и однозначно связаны с диэлектрической постоянной растворителя, концентрацией раствора и зарядом электрода.

Рассмотрим вывод уравнений для зависимостей $\Phi_2(q,c)$ и $C_2(q,c)$ в растворе 1,1-валентного электролита. Уравнение Пуассона — Больцмана (7.11.1) в этом случае принимает вид

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2Fc}{\epsilon\epsilon_0} \operatorname{sh} \frac{F\phi}{RT}. \quad (7.12.9)$$

Введем обозначения

$$\psi = \frac{\phi F}{RT}; \quad \lambda^2 = \frac{RT\epsilon\epsilon_0}{2F^2c} \quad (7.12.10)$$

и интегрирующий множитель $2 \frac{d\psi}{dx} dx = 2d\psi$. При этом вместо уравнения (7.12.9) получим:

$$d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2}{\lambda^2} \operatorname{sh} \psi d\psi. \quad (7.12.11)$$

Интегрирование (7.12.11) в пределах от $x = x_2$, где $\psi = \psi_2 = \frac{\Phi_2 F}{RT}$, до $x = \infty$, где $\psi = 0$, дает:

$$-\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=x_2}^2 = \frac{2}{\lambda^2} \operatorname{ch} \psi \Big|_{\psi_2}^0 = \frac{2}{\lambda^2} (1 - \operatorname{ch} \psi_2)$$

или

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=x_2}^2 &= \frac{1}{\lambda^2} (e^{\psi_2} - 2 + e^{-\psi_2}) = \frac{1}{\lambda^2} [(e^{\frac{\psi_2}{2}})^2 - 2e^{\frac{\psi_2}{2}} e^{-\frac{\psi_2}{2}} + (e^{-\frac{\psi_2}{2}})^2] = \\ &= \frac{(e^{\frac{\psi_2}{2}} - e^{-\frac{\psi_2}{2}})^2}{\lambda^2}. \end{aligned}$$

Поскольку по физическому смыслу при $\psi_2 > 0$ производная $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=x_2} < 0$, то

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=x_2} = -\frac{e^{\frac{\psi_2}{2}} - e^{-\frac{\psi_2}{2}}}{\lambda} = -\frac{2}{\lambda} \operatorname{sh} \frac{\psi_2}{2},$$

или, с учетом принятых обозначений (7.12.10),

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = -2 \sqrt{\frac{2RTc}{\epsilon\epsilon_0}} \operatorname{sh} \frac{\Phi_2 F}{2RT}. \quad (7.12.12)$$

С другой стороны, интегрируя уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (7.12.13)$$

в пределах от $x = x_2$ до $x = \infty$ и определяя заряд диффузного слоя как $q_2 = \int_{x_2}^{\infty} \rho dx$, получаем:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=x_2} = \frac{q_2}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (7.12.14)$$

Сочетание формул (7.12.12) и (7.12.14) дает для заряда диффузного слоя следующее выражение:

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh} \frac{\varphi_2 F}{2RT}, \quad (7.12.15)$$

где $A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}$; в водных растворах при 25°C $A = 5,87$, если $[q_2] = \text{мкКл}/\text{см}^2$, а $[c]$ = моль/л.

Из уравнения (7.12.15) можно выразить падение потенциала в диффузном слое:

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.16)$$

При отсутствии специфической адсорбции ионов в силу электронейтральности $q = -q_2$, и формула (7.12.16) принимает вид

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \frac{q}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.17)$$

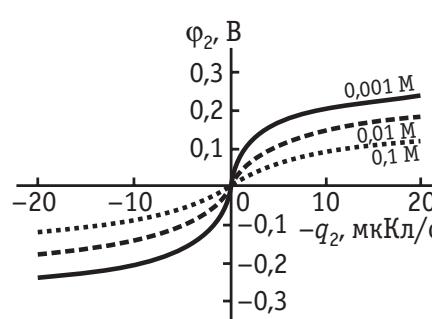


Рис. 7.31. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца φ_2 от заряда диффузного слоя q_2 для водных растворов 1,1-валентного электролита разной концентрации

При проведении расчетов по формулам (7.12.16) или (7.12.17) следует иметь в виду, что $\operatorname{arcsh} z \equiv \ln(z + \sqrt{1+z^2})$. Характерные зависимости $\varphi_2(q_2, c)$, рассчитанные по уравнению (7.12.16), приведены на рис. 7.31.

По определению, емкость диффузного слоя $C_2 = -(\partial q_2 / \partial \varphi_2)_c$. Она является положительной, так как при $\delta\varphi_2 > 0$ заряд диффузного слоя становится более отрицательным: $\delta q_2 < 0$.

Исходя из этого определения C_2 и учитывая, что $\frac{d(\operatorname{arcsh} z)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}} \frac{dz}{dx}$, путем дифференцирования по q_2 уравнения

(7.12.16) нетрудно получить

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q_2^2}, \quad (7.12.18)$$

а при отсутствии специфической адсорбции ионов, когда $q_2 = -q$,

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}. \quad (7.12.19)$$

Уравнения (7.12.8) и (7.12.19) в сочетании с допущением Грэма о том, что емкость C_{02} не зависит от концентрации поверхности-неактивного электролита, позволяют на основе одной C,ϕ_0 -кривой рассчитать кривые дифференциальной емкости для ряда других концентраций.

При проведении таких расчетов вначале путем численного интегрирования C,ϕ_0 -кривой, например для 0,5 М раствора, получают заряды $q = \int_0^{\phi_0} C d\phi_0$, отвечающие большому числу значений

ϕ_0 вдоль всей C,ϕ_0 -кривой. При этих зарядах и $c = 0,5$ М по формуле (7.12.19) рассчитывают соответствующие значения C_2 , а затем с использованием формулы (7.12.8) получают зависимость C_{02} от q , характерную для выбранной системы. После этого на основе найденной зависимости $C_{02}(q)$ и рассчитанных по формуле (7.12.19) значений C_2 с помощью соотношения (7.12.8) получают C,q -кривые для ряда других концентраций. Чтобы, наконец, от C,q -кривых перейти к зависимостям C от ϕ_0 , используют численное интегрирование в координатах $1/C - q$, поскольку из общей

формулы $C = \frac{dq}{d\phi_0}$ следует, что $\phi_0 = \int_0^q \frac{1}{C} dq$.

Сопоставление результатов расчета с опытными данными в соответствующих растворах позволяет проверить справедливость рассмотренной полуэмпирической теории. Впервые такие расчеты были проведены Д. Грэмом для ртутного электрода в растворах NaF и обнаружили хорошее согласие с опытом (рис. 7.32). В дальнейшем аналогичные исследования выполнялись разными авторами для многих других систем и подтвердили справедливость модели Грэма для различных металлов в водных и неводных растворах 1,1-валентных электролитов при отсутствии специфической адсорбции ионов. В то же время для растворов несимметричных электролитов $[Na_2SO_4]$ и особенно $La_2(SO_4)_3$ расхождения между

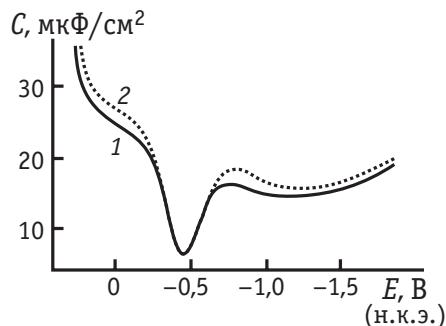


Рис. 7.32. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретически рассчитанной (2) кривых емкости ртутного электрода в 0,001 М водном растворе NaF

ду расчетом и опытом заметно превосходили возможные ошибки эксперимента. Рассмотрим причины такого расхождения.

Из уравнения (7.3.14) на основе свойств полного дифференциала функции двух неизвестных [см. примечание к уравнению (7.6.6)] для растворов 1,1-валентного электролита следует:

$$\frac{1}{2RT} \left[\frac{\partial(E_+ + E_-)}{\partial \ln a_{\pm}} \right]_q = \left[\frac{\partial(\Gamma_+ + \Gamma_-)}{\partial q} \right]_{a_{\pm}}. \quad (7.12.20)$$

При отсутствии специфической адсорбции ионов, когда поверхностные избытки Γ_+ и Γ_- сосредоточены только в диффузной части двойного электрического слоя, соотношение (7.12.20) может быть использовано для проверки самосогласованности модельной теории диффузного слоя. С этой целью по уравнениям модельной теории в отдельности рассчитывают левую и правую части этого соотношения и выявляют условия, при которых они оказываются равны. Именно этим способом Б. М. Графов и Б. Б. Дамаскин (1993 г.) показали, что теория Гуи—Чапмена—Грэма является самосогласованной для идеальных растворов, когда коэффициенты активности всех ионов равны единице.

Соотношение (7.12.20) может быть положено в основу вывода формул теории диффузного слоя, учитывающей, что для каждого типа ионов $\text{grad}\bar{\mu}_i = 0$, а коэффициенты активности $f_i \neq 1$ (Р. Гонзалес, Ф. Санс, 1997 г.). Согласно этой теории, в растворе 1,1-валентного электролита справедливы все приведенные выше уравнения теории диффузного слоя (7.12.15)–(7.12.19), но при замене в них концентрации c на среднюю активность a_{\pm} . При использовании таких модифицированных уравнений подход Грэма к расчету C, ϕ_0 -кривых приводит к немного более высоким промежуточным значениям C_{02} (но не более чем на 6 %). Однако окончательные результаты по сопоставлению рассчитанных и опытных C, ϕ_0 -кривых остаются практически неизменными. Это связано с тем, что величины C_{02} являются эмпирическими, а различие приближенного и точного расчетов можно выявить только по отклонению зависимости $1/C_2(a_{\pm})$ от $1/C_2(c)$ при $q = 0$ от прямой линии с единичным наклоном. В то же время обработка экспериментальных данных показывает, что в водных растворах NaF в интервале концентраций $0,001 \div 0,1 \text{ M}$

$$\frac{1}{\sqrt{a_{\pm}}} = 0,4465 + \frac{1,016}{\sqrt{c}},$$

так что отклонение от единицы наклона зависимости $1/C_2(a_{\pm})$ от $1/C_2(c)$ не выходит за пределы возможной ошибки опыта. Именно

по этой причине модель Гуи—Чапмена—Грэма хорошо согласуется с экспериментом в растворах 1,1-валентных электролитов, хотя коэффициенты активности в этих растворах существенно отличаются от единицы.

В случае растворов электролитов несимметричного валентного типа зависимости $1/C_2(a_{\pm})$ от $1/C_2(c)$ (при $q = 0$) уже существенно отличаются от прямой линии с единичным наклоном (рис. 7.33). При этом экспериментальные данные по емкости ртутного электрода, а также электродов из сплавов Tl-Ga и Cd-Ga в водных растворах Na_2SO_4 и особенно $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, находясь в противоречии с моделью Гуи—Чапмена—Грэма, хорошо согласуются с моделью Грэма, дополненной подходом Гонзалеса—Санса, как это видно из рис. 7.33.

Следует отметить, что полная физическая аналогия модельных теорий Дебая—Хюкеля, с одной стороны, и Гуи—Чапмена, с другой, дает основание предположить, что области применимости предельного закона Дебая—Хюкеля в случае 1,1-валентных электролитов можно расширить, если формулу $\lg f_{\pm} = -h\sqrt{c}$ [см. уравнение (3.3.8)] заменить на $\lg f_{\pm} = -h\sqrt[3]{f_{\pm}c}$. В самом деле, из анализа концентрационной зависимости коэффициента активности, вытекающей из последнего уравнения, следует (Б. Б. Дамаскин), что в области концентраций от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-3}$ М практически сохраняется «закон корня квадратного», но с коэффициентом пропорциональности $h' \approx 0,97h$. С другой стороны, в области концентраций от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 М наблюдается практически линейная зависимость $\lg f_{\pm}$ от $\sqrt[3]{c}$. Таким образом, подстановка средней активности $a_{\pm} = f_{\pm}c$ вместо концентрации 1,1-валентного электролита в уравнение 1-го приближения теории Дебая—Хюкеля позволяет описать наблюдаемый экспериментально переход от «закона корня квадратного» к «закону корня кубического» без введения каких-либо дополнительных

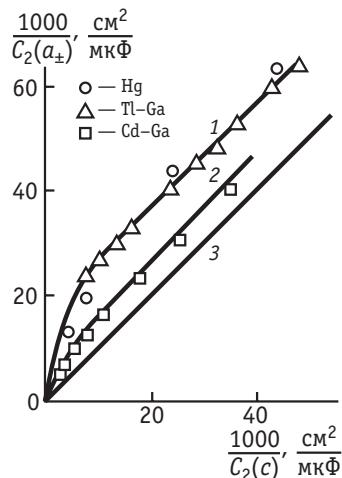


Рис. 7.33. Зависимости обратной емкости диффузного слоя $C_2(a_{\pm})$, рассчитанной по модели Гонзалеса—Санса, от обратной емкости диффузного слоя $C_2(c)$, рассчитанной по модели Гуи—Чапмена—Грэма, для растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (1) и Na_2SO_4 (2). Прямая 3 с единичным наклоном проведена через начало координат. Точки — опытные данные для Hg и сплавов Tl-Ga и Cd-Ga

констант. Более того, переход этот, как и следовало ожидать, происходит в области концентраций, соответствующих по порядку величины тому значению c , при котором толщина ионной атмосферы равна среднему расстоянию между ионами в растворе электролита (см. главу 3).

Современные модельные теории двойного электрического слоя в растворах, не содержащих поверхностно-активных ионов или молекул, можно условно разделить на две группы. В одной из них, используя классическую теорию диффузного слоя, получают зависимости C_{02} от q (на различных металлах в водных и неводных растворах) и на основе тех или иных допущений оценивают вклады, связанные с ионной, электронной и дипольной составляющими [см. формулу (7.12.6)]. В другой группе теорий двойной электрический слой не разделяют на плотную и диффузную части, а проводят компьютерное моделирование, в основу которого закладываются методы Монте-Карло и молекулярной динамики.¹.

При использовании метода Монте-Карло, как и в случае анализа объемных свойств растворов электролитов (см. раздел 3.8), можно выделить «примитивные» и «непримитивные» модели. В «примитивных» моделях жесткие заряженные сферы помещены в среду с некоторой диэлектрической постоянной $\epsilon \gg 1$, и распределение их концентраций определяется теперь взаимодействием ионов не только друг с другом, но и с жесткой заряженной стенкой (электродом). В «непримитивных» моделях растворитель также представлен жесткими сферами-диполями. Дополнительно к ион-ионным и ион-дипольным взаимодействиям в этом случае добавляются взаимодействия ионов и диполей с жесткой заряженной стенкой или с кластером из конечного числа атомов металла. В последнем случае используются те или иные приближенные квантово-химические расчеты. Получив зависимости концентрации катионов и анионов вдоль координаты x , направленной по нормали к плоскости заряженной стенки, можно затем найти распределение потенциалов вдоль оси x , а также величину емкости двойного электрического слоя. Найденные таким образом зависимости c_+ , c_- и ϕ от x можно сопоставить с рассчитанными по классической теории Гуи — Чапмена — Грэма, а величины емкости двойного слоя — с опытными данными. При проведении расчетов с использованием метода молекулярной динамики задают некоторое число диполей растворителя, катионов и анионов,

¹ Основы этих методов изложены в разделе 3.8.

которые помещены в прямоугольный ящик соответствующих размеров. По одной из стенок этого ящика «размазан» заряд, определяемый разностью чисел помещенных в ящик анионов и катионов. Кроме того, задаются потенциалы взаимодействий всех частиц между собой и с заряженной стенкой.

В качестве примера приведем данные по компьютерному моделированию методом молекулярной динамики двойного электрического слоя в водных растворах NaCl и CsF (Э. Шпор, 1998 г.). В прямоугольный ящик с размерами $1,8 \times 1,8 \times 4$ нм мысленно помещали 400 молекул H_2O и 32 иона, что отвечало концентрации раствора $2,2 \text{ M}^1$. Соотношение катионов и анионов составляло либо 16:16 (при нулевом заряде поверхности), либо 15:17 и 17:15. В последних случаях в силу условия электронейтральности плотность заряда на одной из квадратных стенок ящика составляла

$$q = \pm \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{1,8^2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2} \approx \pm 0,099 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2} = \pm 9,9 \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}.$$

Парные потенциалы взаимодействия ионов и атомов кислорода в жестких молекулах H_2O кроме кулоновской составляющей содержали также потенциалы Леннарда — Джонса [см. уравнение (3.8.5)]. Коэффициенты в этих парных потенциалах были найдены ранее при моделировании методом молекулярной динамики объемных свойств растворов NaCl и CsF (всего 11 парных потенциалов для взаимодействия ионов четырех типов между собой и с атомами кислорода воды). Взаимодействие ионов с заряженной стенкой помимо кулоновских сил учитывало также силы «зеркального изображения», т. е. взаимодействие ионов с индуцированными зарядами, возникающими в фазе с бесконечно большой диэлектрической постоянной. Кроме того, учитывалась микрощероховатость заряженной стенки на атомном уровне. В потенциале взаимодействия металлов — H_2O отдельно учитывались вклады от зарядов на атомах кислорода и водорода. Однако возможная хемосорбция молекул воды на поверхности металла, а также изменения структуры воды, контактирующей с поверхностью, при моделировании игнорировались.

¹ Ресурсы машинного времени даже с использованием самых быстродействующих компьютеров не позволяют в настоящее время использовать метод молекулярной динамики для моделирования более разбавленных растворов, так как это потребовало бы рассматривать системы со значительно большим числом молекул растворителя. В то же время для получения статистически значимых результатов число ионов уменьшать нельзя.

Полученное в результате компьютерного моделирования распределение ионов вдоль координаты x показывает, что в растворе NaCl при $q > 0$ проявляется контактная (т. е., по существу, специфическая) адсорбция ионов Cl^- , а в растворе CsF при $q < 0$ — контактная адсорбция Cs^+ . Аналогичной контактной адсорбции катионов Na^+ при $q < 0$ и анионов F^- при $q > 0$ обнаружено не было. Кроме того, ни один из ионов непосредственно не контактировал с поверхностью при $q = 0$. Несмотря на небольшую осцилляцию концентрации ионов вдоль оси x , заряд поверхности полностью экранируется в рассмотренной модельной системе уже на расстоянии около 1 нм. Это согласуется с классической дебаевской длиной, равной 0,21 нм, хотя, конечно, расчеты по теории Гуи—Чапмена для 2,2 М раствора заведомо некорректны. В то же время расчеты методом молекулярной динамики для более разбавленных растворов, как уже отмечалось выше, пока остаются невозможными по техническим причинам.

7.13. Модельные представления о двойном электрическом слое при специфической адсорбции ионов

Перейдем теперь к рассмотрению модельных представлений о двойном электрическом слое в условиях, когда адсорбция ионов определяется не только их кулоновским притяжением или отталкиванием зарядами электрода, но и всеми другими видами взаимодействия: силами зеркального изображения, донорно-акцепторными взаимодействиями с электродом, а также разностью энергий сольватации ионов в объеме раствора и на поверхности (так называемым «эффектом выжимания»). Такие ионы, в отличие от поверхностно-неактивных, называются специфически адсорбирующими. Как видно из приведенной в предыдущем разделе иллюстрации, учет кулоновского притяжения в сочетании с силами зеркального изображения в методе молекулярной динамики позволяет объяснить специфическую (контактную) адсорбцию ионов на заряженной поверхности. Однако при $q = 0$, когда кулоновское взаимодействие отсутствует, учет сил зеркального изображения недостаточен для объяснения наблюдаемой на опыте специфической адсорбции ионов Cl^- на многих металлах. Этим обусловлена необходимость учета донорно-акцепторных взаимодействий при объяснении специфической адсорбции ионов¹.

¹ Отрицательная адсорбция ионов Cl^- на границе раздела вода/воздух указывает на отсутствие «эффекта выжимания» для этого аниона, а также для анионов Br^- и I^- , проявляющих значительную специфическую адсорбцию на незаряженной поверхности металла.

Как уже отмечалось выше, принято считать, что специфически адсорбирующиеся ионы входят в плотную часть двойного слоя, частично десольватируясь при этом со стороны поверхности электрода (отсюда и термин «контактная адсорбция»). Поэтому плоскость локализации электрических центров этих ионов (внутренняя плоскость Гельмгольца) удалена от поверхности электрода на расстояние $x = x_1$. Оно меньше, чем расстояние до внешней плоскости Гельмгольца ($x = x_2$), являющейся границей диффузной части двойного слоя. Таким образом, для специфически адсорбированных ионов сорта i

$$z_i F \Gamma_i = q_1^{(i)} + q_2^{(i)}, \quad (7.13.1)$$

где $q_1^{(i)}$ — вклад этих ионов в заряд плотного слоя, определяющий их поверхностную концентрацию $A_i = q_1^{(i)} / (z_i F)$; $q_2^{(i)}$ — вклад ионов сорта i в заряд диффузного слоя.

Перезарядка поверхности специфически адсорбированными ионами означает, что $|q_1^{(i)}| > |q|$.

Для расчета заряда специфически адсорбированных ионов можно использовать метод смешанного электролита с постоянной ионной силой (см. разделы 7.3 и 7.4). Другой способ нахождения q_1^- основан на допущении Д. Грэма о том, что в растворе бинарного электролита специфической адсорбцией обладают только анионы, а $q_1^+ = 0$. В этом случае весь поверхностный избыток катионов сосредоточен в диффузном слое, а потому $z_+ F \Gamma = q_2^+$. Из классической теории диффузного слоя следует, что в растворе 1,1-электролита

$$q_2^+ = A \sqrt{c} \left[\exp\left(-\frac{F\phi_2}{2RT}\right) - 1 \right]; \quad (7.13.2)$$

$$q_2^- = -A \sqrt{c} \left[\exp\left(\frac{F\phi_2}{2RT}\right) - 1 \right]. \quad (7.13.3)$$

Таким образом, зная $q_2^+ = z_+ F \Gamma_+$, по уравнению (7.13.2) можно рассчитать скачок потенциала в диффузном слое ϕ_2 , после чего по уравнению (7.13.3) найти q_2^- . Наконец, зная q_2^- и опытную величину Γ_- , по формуле (7.13.1) нетрудно определить заряд специфически адсорбированных анионов q_1^- .

Для простоты ограничимся в дальнейшем рассмотрением растворов 1,1-валентных электролитов, в которых специфической адсорбируемостью обладает только один из ионов, создающий на внутренней плоскости Гельмгольца заряд q_1 . В этих системах суммарный заряд, который компенсируют ионы в диффузном

слое, равен $q + q_1$. Поэтому, подставляя $-q_2 = q + q_1$ в формулы (7.12.16) и (7.12.18), для падения потенциала в диффузном слое Φ_2 и для емкости диффузного слоя C_2 соответственно получаем:

$$\Phi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh} \frac{q + q_1}{2A\sqrt{c}}; \quad (7.13.4)$$

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2 c + (q + q_1)^2}. \quad (7.13.5)$$

Формула (7.12.8) в условиях специфической адсорбции ионов вообще оказывается неверной, поскольку Φ_{02} в этом случае зависит не только от q , но и от q_1 , а следовательно, от концентрации раствора.

Для развития модельной теории плотного слоя необходимо установить связь между величинами q , q_1 и Φ_{02} , а также между q_1 и концентрацией поверхностно-активных ионов c_i (т. е. изотерму адсорбции). Имея эти соотношения, далее с помощью основного уравнения электрокапиллярности (см. раздел 7.3) можно получить формулы для расчета C,E -, q,E - и σ,E -кривых. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных результатов позволяет оценить точность модельной теории.

Широкое распространение получила модельная теория Грэма — Парсонса, основные положения которой были сформулированы в 1958–1963 гг. Согласно этой теории,

$$\Phi_{02}(q, q_1) = \Phi_{02}(q) + \Phi_{02}(q_1) = \frac{q}{K_{02}} + \frac{q_1}{K_{12}}, \quad (7.13.6)$$

где K_{02} и K_{12} — интегральные емкости соответственно всего плотного слоя (от $x = 0$ до $x = x_2$) и пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца (от $x = x_1$ до $x = x_2$).

Формула (7.13.6) отражает известный в электростатике принцип суперпозиции (наложения) электрических полей, создаваемых зарядами q и q_1 . Связь между q_1 и c_i в рамках модели Грэма — Парсонса имеет вид вириальной изотермы с поправкой на прохождение иона через диффузный слой:

$$\ln \beta_q + \ln c_i = \ln \frac{q_1}{z_i} + 2B_q \frac{q_1}{z_i} + \frac{z_i F \Phi_2}{RT}, \quad (7.13.7)$$

где Φ_2 выражается формулой (7.13.4).

Величина $\ln \beta_q$ определяет энергию адсорбции ионов сорта i ($-\Delta G_A = RT \ln \beta_q$) и линейно зависит от заряда электрода:

$$\ln \beta_q = \ln \beta_q^0 - \frac{z_i F}{RT K_{12}} q, \quad (7.13.8)$$

где $\ln \beta_q^0$ — значение $\ln \beta_q$ при $q = 0$.

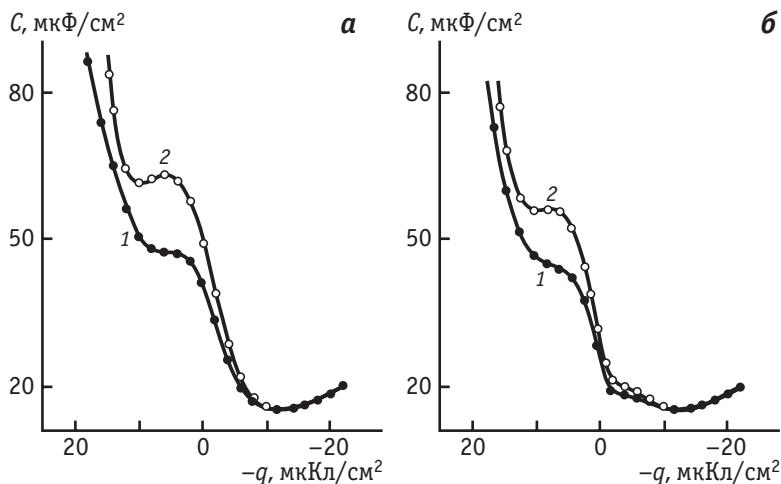


Рис. 7.34. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 М (а) и 0,01 М (б) водных растворах КВг:

1 — эксперимент; 2 — расчет по модели Грэма — Парсонса

Величина B_q в уравнении (7.13.7) называется вторым вириальным коэффициентом; она характеризует отталкивание между специфически адсорбированными ионами при заданном $q = \text{const}$. Для расчета q_1 при заданном $q = \text{const}$ методом итераций с помощью компьютера решают трансцендентное уравнение, которое получается после подстановки формулы (7.13.4) в уравнение (7.13.7). Параметрами модели являются величины $\ln\beta_q^0$, B_q и K_{12} , которые подбирают из условия оптимального согласия между расчетом и опытом. При этом наиболее чувствительными к выбору параметров модели оказываются кривые дифференциальной емкости. Степень согласия между расчетом и опытом иллюстрирует рис. 7.34, на котором приведены кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 М и 0,01 М водных растворах КВг.

Важным аспектом специфической адсорбции ионов является так называемый *эффект дискретности зарядов* на внутренней плоскости Гельмгольца. Сущность этого эффекта состоит в том, что внутренняя плоскость Гельмгольца (в отличие, например, от поверхности металла) не является эквипотенциальной, а плотность заряда q_1 (в отличие от q) не обладает свойством равномерно размазанного заряда. Реально эффект дискретности проявляется в том, что работа переноса иона сорта i на внутреннюю плоскость Гельмгольца оказывается меньше, чем электростатическая работа переноса такого же иона на плоскость с таким же, но равномерно размазанным зарядом. Отношение таких работ переноса λ

называют *коэффициентом дискретности*. В рамках модели Грэма — Парсонса предполагается, что внутренняя плоскость Гельмгольца является неэквипотенциальной, а внешняя — эквипотенциальной. При этом размазывание заряда по внешней плоскости Гельмгольца объясняется тепловым движением ионов диффузного слоя. В этих условиях должны выполняться соотношения:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_2} \leq \lambda \leq 1; \quad (7.13.9)$$

$$B_q = \frac{z_i^2 \lambda F}{2RTK_{12}}. \quad (7.13.10)$$

Из последнего соотношения следует, что отталкивание между специфически адсорбированными ионами на внутренней плоскости Гельмгольца при учете эффекта дискретности меньше, чем в случае, если бы эта плоскость была эквипотенциальной. Поэтому при наличии эффекта дискретности сдвиг потенциала нулевого заряда с ростом концентрации поверхностно-активного электролита должен происходить более резко, чем при отсутствии этого эффекта. Экспериментально такой результат был впервые получен О. А. Есиным и Б. Ф. Марковым (1939 г.) при электрохромиллярных измерениях в концентрированных водных растворах KI. Впоследствии по предложению Д. Грэма эффект дискретности специфически адсорбированных ионов стали называть *эффектом Есина — Маркова*.

Для количественной оценки эффекта Есина — Маркова в рамках модельной теории Грэма — Парсонса воспользуемся уравнением (7.13.7). Дифференцируя по φ_0 это уравнение при $E_{q=0}$ и предполагая, что при достаточно высокой концентрации электролита $|\varphi_0| \gg |\varphi_2|$ и $|\varphi_0| \gg RT/F \approx 25 \text{ мВ}$, с учетом формул (7.13.6) и (7.13.10) получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \varphi_0} \right)_{q=0} &= \frac{1}{q_1} \left(\frac{\partial q_1}{\partial \varphi_0} \right)_{q=0} + \frac{2B_q}{z_i} \left(\frac{\partial q_1}{\partial \varphi_0} \right)_{q=0} + \frac{z_i F}{RT} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi_0} \right)_{q=0} \approx \\ &\approx \frac{K_{12}}{q_1} + \frac{2z_i^2 \lambda F K_{12}}{z_i \cdot 2RTK_{12}} \approx \frac{1}{\varphi_0} + \frac{z_i \lambda F}{RT} \approx \frac{z_i \lambda F}{RT}. \end{aligned}$$

Таким образом, при указанных выше допущениях

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \lg c_i} \right)_{q=0} \approx \frac{2,3RT}{z_i \lambda F}. \quad (7.13.11)$$

Из уравнения (7.13.11) следует, что предельный наклон зависимости потенциала нулевого заряда от $\lg c_i$ должен составлять 58 мВ при 20°C, если эффект дискретности отсутствует ($\lambda = 1$), и быть больше при наличии такого эффекта. Как установили Есин и Марков, при специфической адсорбции анионов Γ^- на границе Hg/H₂O в области $c_{\text{KI}} > 1 \text{ M}$ величина $\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \lg c_{\text{KI}}} \right)_{q=0} = -100 \text{ мВ}$. Со-

гласно соотношению (7.13.11), этому наклону соответствует коэффициент дискретности $\lambda = 0,58$. Однако, как показывают точные расчеты, основанные на использовании формул (7.13.6), (7.13.7) и (7.13.10), из-за невыполнения допущений, сделанных при выводе уравнения (7.13.11), величины λ , которые получаются из этого уравнения, существенно завышены (в 1,6–1,9 раза). Таким образом, если наклон зависимости $E_{q=0}$ от $\lg c_i$ превышает 58 мВ, то эффект дискретности специфически адсорбированных ионов заведомо имеет место. Но даже если $\left| \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \lg c_i} \right)_{q=0} \right| = 58 \text{ мВ}$

(как это, например, наблюдается при адсорбции анионов NO_3^- на границе Hg/H₂O), вывод об отсутствии эффекта дискретности является ошибочным (долгое время такая ошибочная трактовка была распространенной).

Недостатком модели Грэма — Парсонса является то, что при специфической адсорбции анионов в условиях $\lambda < 1$ она предсказывает максимум на зависимости потенциала от положительного заряда электрода. Появление этого максимума связано с тем, что второе слагаемое в правой части уравнения (7.13.6), имеющее отрицательный знак, растет быстрее, чем положительная величина первого слагаемого q / K_{O_2} . При потенциале максимума (E_{\max}) на E,q -кривой емкость двойного слоя $C = dq / dE$ терпит разрыв типа $\pm\infty$. При потенциалах, более положительных, чем E_{\max} , расчеты по модели Грэма — Парсонса оказываются невозможными. С другой стороны, при потенциалах немного отрицательнее E_{\max} получаются два решения для заряда, емкости и пограничного напряжения, одно из которых (соответствующее $C < 0$) лишено физического смысла.

Другое ограничение модели Грэма — Парсонса выявляется при анализе данных в смешанных растворах, содержащих поверхностно-неактивные анионы F^- и анионы, специфическая ад-

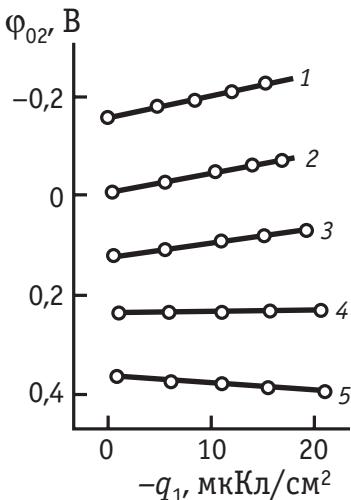


Рис. 7.35. Зависимость скачка потенциала в плотном слое Φ_{02} от заряда специфически адсорбированных нитрат-анионов q_1 при различных зарядах ртутного электрода q :

1 — -4 ; 2 — 0 ; 3 — 4 ; 4 — -8 ;
5 — 12 мкКл/см^2

вать модель, эквивалентная электрическая схема которой изображена на рис. 7.36. Такая модель была впервые предложена в 1976 г. Ю. В. Алексеевым, Ю. А. Поповым и Я. М. Колотыркиным и получила дальнейшее развитие в работах Б. Б. Дамаскина. Согласно этой модели, интегральная емкость плотного слоя при отсутствии в нем специфически адсорбированных ионов (K_{02}^0 при $\theta = 0$) в общем случае не равна, а, как правило, больше емкости плотного слоя в условиях полного заполнения поверхности адсорбатом (K'_{02} при $\theta = 1$). Далее предполагается, что при $\Phi_{02} = \text{const}$ заряд электрода q аддитивно складывается из заряда $q_{\theta=0}$, соответствующего нулевой степени заполнения, и заряда $q_{\theta=1}$, соответствующего $\theta = 1$. При этом полагают, что вклады этих зарядов в q пропорциональны долям соответственно не заполненной и заполненной адсорбатом поверхностей электрода. Таким образом,

адсорбция которых в значительной степени обусловлена эффектом выжимания из объема раствора (анионы ClO_4^- , NO_3^- , PF_6^- , органические ионы). В этих системах зависимость скачка потенциала в плотном слое Φ_{02} от q_1 при различных $q = \text{const}$ имеет вид, представленный на рис. 7.35. Согласно модели Грэма — Парсонса, наклон этих прямых равен $1/K_{12}$ [см. уравнение (7.13.6)]. Таким образом, горизонтальная прямая 4 на рис. 7.35 соответствует $K_{12} \rightarrow \infty$, а прямые с отрицательным наклоном — значениям $K_{12} < 0$, что, конечно, лишено физического смысла.

Указанных выше противоречий не возникает, если для описания свойств двойного электрического слоя в условиях специфической адсорбции ионов использовать

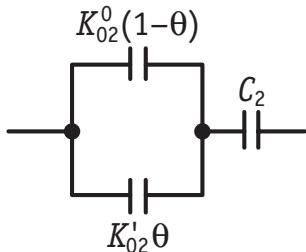


Рис. 7.36. Эквивалентная электрическая схема модели Алексеева — Попова — Колотыркина

$$q = q_{\theta=0} (1 - \theta) + q_{\theta=1} \theta = K_{02}^0 (1 - \theta) \varphi_{02} + K'_{02} \theta (\varphi_{02} - \varphi_N), \quad (7.13.12)$$

где φ_N — предельный адсорбционный скачок потенциала, равный изменению φ_{02} при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$.

Наконец, в этой модели предполагается, что переход ионов с внешней на внутреннюю плоскость Гельмгольца при $\varphi_{02} = \text{const}$ описывается изотермой Фрумкина:

$$\beta_\Phi c_i^{(2)} = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta), \quad (7.13.13)$$

где β_Φ — константа адсорбционного равновесия в изотерме Фрумкина, которая является функцией φ_{02} ; a — аттракционная постоянная, т. е. константа межмолекулярного взаимодействия специфически адсорбированных частиц ($a > 0$, если преобладают силы притяжения, и, наоборот, $a < 0$ в случае преобладания сил отталкивания); $c_i^{(2)}$ — концентрация специфически адсорбирующихся ионов сорта i на внешней плоскости Гельмгольца.

В зарубежной литературе приняты иное определение аттракционной постоянной (ее при этом обычно обозначают g) и, соответственно, несколько иная форма записи изотермы Фрумкина: $g = -2a$, т. е. при $g > 0$ имеет место отталкивание частиц, а при $g < 0$ — притяжение.

Если отличие $c_i^{(2)}$ от объемной концентрации c_i обусловлено только кулоновскими силами, то $c_i^{(2)} = c_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_2}{RT}\right)$. Под-

ставляя это соотношение в уравнение (7.13.13) и выражая φ_2 с помощью формулы (7.13.4), после логарифмирования (7.13.13) получаем:

$$\ln \beta_\Phi + \ln c_i = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} - 2a\theta + 2z_i \operatorname{arcsinh} \frac{q + \theta q_{1m}}{2A\sqrt{c}}, \quad (7.13.14)$$

где q_{1m} — предельное значение q_1 , соответствующее $\theta = 1$.

Зависимость $\ln \beta_\Phi$ от φ_2 отражает изменение энергии адсорбции ($-\Delta G_A = RT \ln \beta_\Phi$) при изменении скачка потенциала в плотном слое и имеет вид

$$\ln \beta_\Phi = \ln \beta_\Phi^0 - \frac{(K_{02}^0 - K'_{02}) \varphi_{02}^2 + 2K'_{02} \varphi_N \varphi_{02}}{2RT \frac{q_{1m}}{z_i F}}, \quad (7.13.15)$$

где $\ln \beta_\Phi^0$ — значение $\ln \beta_\Phi$ при $\varphi_{02} = 0$.

Совокупность уравнений (7.13.12), (7.13.14) и (7.13.15) позволяет методом итераций рассчитать зависимость θ от концентрации c_i и от φ_{02} , а следовательно, и от потенциала электрода

$\Phi_0 = \Phi_{02} + \phi_2$. После этого можно рассчитать зависимости заряда электрода q [по формуле (7.13.12)], а также дифференциальной емкости $C = (\partial q / \partial \Phi_0)_{c_i}$ и пограничного напряжения $\sigma = \sigma_0 - \int_0^{\Phi_0} q d\Phi_0$

от потенциала (по формулам, которые здесь не приводятся из-за их громоздкого вида).

Модель Алексеева — Попова — Колотыркина хорошо описывает многие свойства двойного электрического слоя при специфической адсорбции на идеально поляризуемых электродах органических и неорганических ионов, но адсорбционные параметры ($K_{02}^0, K'_{12}, \Phi_N, \ln \beta_\Phi^0, a, q_{1m}$) при этом находят из опытных данных. Иначе говоря, эта модель, как и модель Грэма — Парсонса, является полуэмпирической. Кроме того, в обеих этих моделях предполагается, что внешняя плоскость Гельмгольца является эквипотенциальной.

В действительности, однако, предположение об эквипотенциальности внешней плоскости Гельмгольца хорошо выполняется лишь в условиях отсутствия специфической адсорбции ионов (см. раздел 7.12). Если же на внутренней плоскости Гельмгольца находятся специфически адсорбированные ионы, то очевидно, что потенциал внешней плоскости Гельмгольца в точках, расположенных против этих ионов, будет отличаться от среднего значения Φ_2 , рассчитанного по формуле (7.13.4). Иначе говоря, при наличии специфической адсорбции ионов внешняя плоскость Гельмгольца, как и внутренняя, не является эквипотенциальной. Наиболее сильно этот эффект проявляется в условиях, когда $q = -q_1$. А потому именно в этих условиях результаты модельных расчетов в наибольшей степени отклоняются от экспериментальных данных.

Нарушение эквипотенциальности внешней плоскости Гельмгольца было учтено в теории М. А. Воротынцева (1982 г.), описывающей специфическую адсорбцию неорганических ионов из смешанных растворов с постоянной ионной силой. Модель Воротынцева предполагает, что общий заряд q состоит из двух частей. Одна из них (q_0) равномерно размазана по поверхности металла, а другая, равная $-\delta q_1$ ($0 < \delta < 1$), представляет собой сумму электронных противозарядов, локализованных вблизи специфически адсорбированных ионов. Аналогичное неравномерное распределение заряда вдоль поверхности характерно и для ионной плазмы диффузного слоя. Тем самым фактически учитывается неэквипотенциальность внешней плоскости Гельмгольца. Общий заряд диффузного слоя при этом равен $q_2 = -q_0 - (1 - \delta)q_1 = -q - q_1$.

Это согласуется с условием электронейтральности границы раздела, хотя концентрация ионов в диффузном слое вблизи внешней плоскости Гельмгольца изменяется не только по координате x , но и вдоль поверхности электрода. Лишь при достаточно больших значениях x распределение ионов в диффузном слое по модели Воротынцева совпадает с таковым в теории Гуи — Чапмена.

Важной особенностью теории Воротынцева является то, что она построена на базе нелокальной электростатики. Согласно обычной локальной электростатике, применимой к макрообъектам, поляризация \vec{P} в некоторой точке пространства, заполненного диэлектриком, определяется напряженностью электрического поля \vec{X} в этой точке. В линейном приближении $\vec{P} = \alpha \epsilon_0 \vec{X}$, где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — диэлектрическая проницаемость вакуума, а α — поляризуемость, которая связана формулой $\epsilon = 1 + \alpha$ с диэлектрической постоянной ϵ . В линейном нелокальном приближении поляризация $\vec{P}(r)$ определяется электрическим полем не только в точке r , но и во всем окружающем эту точку пространстве, что обусловлено непосредственным взаимодействием диполей друг с другом. В этом случае

$$\vec{P}(r) = \epsilon_0 \int_r^{\infty} \alpha(r, r') \vec{X}(r') dr', \quad (7.13.16)$$

где r' — расстояние от рассматриваемой точки r .

К микрообъектам, таким как двойной электрический слой, где $\vec{X}(r')$ изменяется быстрее, чем $\alpha(r, r')$, при $r = \text{const}$, строго говоря, необходимо применять нелокальную электростатику.

Использование основных положений нелокальной электростатики позволило Воротынцеву адекватно учесть следующие обстоятельства:

- 1) проникновение электрического поля в металл;
- 2) пространственную структуру растворителя и ее возможное изменение вблизи поверхности электрода;
- 3) выход электронной плотности металла в поверхностный слой растворителя;
- 4) конечные размеры специфически адсорбированных ионов;
- 5) возможный частичный перенос заряда этих ионов на металл;
- 6) экранирование электрического поля адсорбированных ионов ионной плазмой диффузного слоя.

Помимо опытных значений дифференциальной емкости плотного слоя в растворе поверхностно-неактивного электролита (C_{02}^0)

уравнения Воротынцева содержат только два «подгоночных» параметра. Одним из них является свободная энергия адсорбции ΔG_A^0 при $\phi_0 = 0$ и ионной силе раствора $c \rightarrow 0$; другим — безразмерный параметр Δ , который эффективно характеризует диэлектрические свойства плотного слоя, геометрическое расположение в нем адсорбированного иона и возможное частичное изменение его заряда. При этом величина Δ должна удовлетворять условию $0 < \Delta \leq 1$. Изотерма адсорбции ионов при заданном потенциале электрода ϕ_0 имеет вид:

$$\ln \beta_\phi + \ln c_i = \ln \frac{q_1}{z_i} + 2B_\phi \frac{q_1}{z_i}, \quad (7.13.17)$$

где

$$B_\phi = \frac{z_i^2 F \Delta^2}{2RT (C_{02}^0 + C_2^0)}; \quad (7.13.18)$$

C_2^0 — емкость диффузного слоя C_2 при $q_1 = 0$ и $\ln \beta_\phi = -\frac{\Delta G_A^0}{RT} + f(q^0, C_{02}^0, c, \Delta)$, причем f — весьма сложная аналитическая функция заряда поверхности q^0 , емкости плотного слоя C_2^0 в растворе поверхностно-неактивного электролита, общей концентрации раствора c и параметра Δ .

Проведенные расчеты показали, что теория Воротынцева находится в хорошем согласии с опытом, а при описании перехода от $|q_1| < |q|$ к $|q_1| > |q|$ имеет ряд преимуществ перед моделями Грэма — Парсонса и Алексеева — Попова — Колотыркина. В то же время теория ограничена условиями неизменности емкости плотного слоя при адсорбции ионов и малыми величинами заполнения ими поверхности. Иначе говоря, она неприменима к описанию специфической адсорбции анионов ClO_4^- , NO_3^- , PF_6^- и любых органических ионов.

Рассмотренные выше модельные теории двойного электрического слоя являются по существу полуэмпирическими и не могут предсказывать зависимость энергии специфической адсорбции ионов от природы металла и растворителя. Тем не менее из опыта следует, что энергия специфической адсорбции анионов галогенидов на границах раздела $\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}/\text{диметилсульфоксид}$ возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, а на границе $\text{Ga}/\text{диметилсульфоксид}$ в этом же ряду, наоборот, уменьшается (И. А. Багоцкая). На это указывают данные по сдвигам потенциала нулевого заряда ртути и галлия при переходе от поверх-

Таблица 7.4. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (7.13.19) (в скобках) сдвиги потенциала нулевого заряда $\Delta E_{q=0}$ (В) при переходе от 0,1 М раствора поверхностно-неактивного электролита к 0,1 М раствору соли, содержащей специфически адсорбирующийся анион

Растворитель	Металл	Специфически адсорбирующийся анион		
		Cl^-	Br^-	I^-
Вода	Hg	0,03 (0,03)	0,10 (0,09)	0,26 (0,25)
	Ga	0,01 (0,01)	0,02 (0,03)	0,07 (0,09)
Диметилсульфоксид	Hg	0,12 (0,13)	0,18 (0,21)	0,27 (0,34)
	Ga	0,16 (0,17)	0,09 (0,13)	0,06 (0,10)

ностно-неактивного электролита к 0,1 М растворам соответствующих галогенидов, которые приведены в табл. 7.4.

Для объяснения полученных данных необходимо учитывать донорно-акцепторное взаимодействие молекул растворителя с ионами и с поверхностью металла электрода. При специфической адсорбции анионов происходит их частичная десольватация; одновременно диполи растворителя вытесняются с поверхности электрода. Поэтому суммарная энергия адсорбции должна уменьшаться как с увеличением акцепторного числа AN (чем больше AN, тем больше энергия сольватации анионов), так и с ростом донорного числа DN (чем больше DN, тем прочнее связь молекул растворителя с электродом при $q \geq 0$). Чтобы оба параметра, характеризующие свойства растворителя, имели одинаковую размерность, удобнее вместо акцепторного числа использовать параметр кислотности $E_T(30)$, который, как было показано в разделе .6, линейно коррелирует с AN. В свою очередь, энергию адсорбции в первом приближении можно характеризовать величиной сдвига потенциала нулевого заряда $\Delta E_{q=0}$ при переходе от 0,1 М раствора поверхностно-неактивного электролита к 0,1 М раствору соли, содержащей специфически адсорбирующийся анион. Поэтому можно предположить, что должно выполняться следующее корреляционное соотношение (B. P. Фосетт):

$$\Delta E_{q=0} = a_1 - a_2 \cdot DN - a_3 \cdot E_T(30), \quad (7.13.19)$$

где a_1 , a_2 и a_3 — коэффициенты.

Статистическая обработка экспериментальных данных для растворов хлоридов, бромидов и иодидов в пяти растворителях

(вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и N-диметилформамид) на жидких электродах из ртути, галлия, а также из сплавов Tl–Ga и In–Ga показала, что корреляционное уравнение (7.13.19) действительно применимо для объяснения влияния растворителя и природы металла на специфическую адсорбцию анионов (Б. Б. Дамаскин). В частности, как видно из табл. 7.4, это уравнение объясняет упомянутое выше обращение ряда поверхностной активности анионов. Кроме того, найденные величины a_1 , которые характеризуют взаимодействие аниона с металлом в отсутствие растворителя, хорошо коррелируют с энергиями диссоциации соответствующих галогенидов ртути и галлия в газовой фазе.

Наличие донорно-акцепторного взаимодействия специфически адсорбированных ионов с поверхностью металла фактически означает частичный перенос заряда с этого иона на металл. Возможность количественной оценки этого эффекта неоднократно обсуждалась в литературе. Как показывает анализ этой проблемы, в рамках моделей Грэма — Парсонса и Алексеева — Попова — Колотыркина можно с одинаковой точностью описать опытные данные (например, кривые дифференциальной емкости) как в предположении об отсутствии частичного переноса заряда при адсорбции ионов, так и при допущении, что такой перенос имеет место (но при разных наборах адсорбционных параметров). В модели Воротынцева коэффициент частичного переноса заряда при специфической адсорбции иона также не может быть однозначно выделен из экспериментально определяемого суммарного параметра Δ .

Независимо от того, сопровождается или нет специфическая адсорбция ионов частичным переносом заряда на металл, определяемая по уравнению Липпмана (7.3.10) величина q представляет собой не истинный (свободный) заряд поверхности металла, а характеризует так называемый полный (термодинамический) заряд электрода. Как уже обсуждалось в разделе 7.6, полный заряд электрода можно определить как количество электричества, которое нужно подвести к электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы разность потенциалов на границе электрод/раствор осталась постоянной при постоянных химических потенциалах всех компонентов раствора и металлической фазы.

Различие в физическом смысле свободного и полного зарядов при специфической адсорбции ионов можно пояснить на следующем примере. Пусть в системе ртуть/водный раствор $TlF + NaF$, где наблюдается сильная специфическая адсорбция ионов Tl^+ ,

определенный по уравнению Липмана полный заряд единицы поверхности $q = -5$, а поверхностная концентрация ионов Tl^+ , рассчитанная по формуле (7.3.17), составляет $A_{\text{Tl}^+} = 9^1$. Из-за электронейтральности, независимо от допущений о переносе заряда при специфической адсорбции, заряд диффузного слоя у выбранной единицы поверхности $q_2 = -4$. Предположим, что при специфической адсорбции ионов Tl^+ не происходит частичного переноса заряда, т. е. $z_{\text{Tl}^+}^{(\text{адс})} = +1$, следовательно, $q_1 = +1 \cdot 9 = +9$. Свободный заряд поверхности металла $q_{\text{св}}$ должен компенсировать заряды плотного и диффузного слоев, а потому

$$q_{\text{св}} = -q_1 - q_2 = -9 + 4 = -5.$$

В этих условиях все подводимое извне количество электричества расходуется на заряжение двойного слоя, так что полный заряд равен свободному: $q = q_{\text{св}}$. Предположим теперь, что при специфической адсорбции ионов Tl^+ на отрицательно заряженной поверхности ртути они частично (например, на $1/3$) разряжаются, в результате чего каждый адсорбированный ион таллия несет дробный заряд ($z_i^{(\text{адс})} = +2/3$). В этих условиях $q_1 = +2/3 \cdot 9 = +6$, а свободный заряд $q_{\text{св}} = -q_1 - q_2 = -6 + 4 = -2$ оказывается по абсолютной величине меньше полного ($q = -5$). Это происходит в результате того, что только часть подводимого извне электричества ($2/3$) расходуется на заряжение двойного слоя, а остальная часть (в данном примере $1/3$) идет на частичный разряд специфически адсорбированных ионов таллия.

Поскольку обычные электрохимические методы изучения двойного слоя не позволяют однозначно выделить из экспериментально определяемого полного заряда свободный заряд поверхности электрода, принятая в настоящее время модель двойного электрического слоя исходит из допущения, что на электродах типа ртути, свинца и висмута $q = q_{\text{св}}$. С другой стороны, на электродах из металлов платиновой группы процессы частичного или даже полного разряда ионов при их адсорбции нельзя не учитывать. Перенос заряда подтверждается данными 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

¹ Величины q и A_{Tl^+} выражены здесь в одинаковых условных единицах.

причин того, что модельная картина строения двойного слоя на платиновых металлах разработана в значительно меньшей степени, чем на электродах типа ртути, свинца и висмута.

7.14. Теория двойного слоя Фрумкина — Дамаскина при адсорбции органических соединений

Теория двойного электрического слоя при адсорбции органических веществ была предложена А. Н. Фрумкиным в 1926 г. и детально развита Б. Б. Дамаскиным. Она основана на сочетании соотношений электростатики и основного уравнения электрокапиллярности.

Обозначим интегральную емкость двойного электрического слоя в отсутствие органического вещества через K_0 , а при полном заполнении поверхности органическим веществом — через K' . В соответствии с формулой плоского конденсатора,

$$K_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\theta=0}}{d_0}; \quad K' = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\theta=1}}{d'}, \quad (7.14.1)$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Так как эффективная диэлектрическая проницаемость монослоя из молекул органического вещества меньше, чем воды ($\epsilon_{\theta=1} < \epsilon_{\theta=0}$), а размеры органических молекул, наоборот, больше ($d' > d_0$), то $K_0 > K'$, т. е. адсорбция органического вещества должна уменьшать емкость двойного слоя (см. рис. 7.16).

Для заряда поверхности в растворе фона (q_0) и при полном заполнении поверхности органическим веществом (q') в первом приближении имеем:

$$q_0 = K_0 \phi_0; \quad q' = K' \phi_0. \quad (7.14.2)$$

При записи второго из уравнений (7.14.2) предполагается, что органическое вещество или не имеет собственного дипольного момента, или при его адсорбции нормальная к поверхности составляющая дипольного момента равна нулю. В таком случае потенциал нулевого заряда при адсорбции не изменяется. Так ведут себя, например, молекулы глицерина, когда они адсорбируются на ртути из водных растворов.

Если не учитывать зависимость K_0 и K' от потенциала электрода, то для потенциальной энергии двойнослойного конденсатора в растворе фона (U_0) и при полном заполнении поверхности органическим веществом U' , исходя из уравнений (7.14.2), получим:

$$U_0 = \frac{1}{2} K_0 \varphi_0^2; \quad U' = \frac{1}{2} K' \varphi_0^2. \quad (7.14.3)$$

Таким образом, изменение потенциальной энергии при адсорбции органического вещества равно:

$$\Delta U = U' - U_0 = -\frac{1}{2}(K_0 - K')\varphi_0^2. \quad (7.14.4)$$

Если рассматривать только эффект снижения энергии конденсатора, то можно прийти к ошибочному выводу о том, что адсорбция должна возрастать при удалении от потенциала нулевого заряда (так как при этом уменьшается потенциальная энергия системы). Ошибка в этом рассуждении связана с тем, что не учтено изменение заряда двойного слоя в результате адсорбции органического вещества при постоянном потенциале. Согласно формулам (7.14.2), изменение заряда равно

$$\Delta q = q' - q_0 = -(K_0 - K')\varphi_0. \quad (7.14.5)$$

Таким образом, заряд на обкладках двойного слоя уменьшается, и, чтобы отвести избыточный заряд, необходимо затратить работу

$$w_{\Delta q} = (K_0 - K')\varphi_0^2. \quad (7.14.6)$$

В результате суммарный энергетический баланс при адсорбции органического вещества равен:

$$w = (K_0 - K')\varphi_0^2 - \frac{1}{2}(K_0 - K')\varphi_0^2 = \frac{1}{2}(K_0 - K')\varphi_0^2. \quad (7.14.7)$$

Из уравнения (7.14.7) следует, что для введения органического вещества в двойнослоиный конденсатор нужно затратить работу w , которая тем больше, чем больше φ_0 .

Если органическое вещество обладает дипольным моментом и при адсорбции ориентируется так, что нормальная к поверхности составляющая дипольного момента не равна нулю, то вместо выражения (7.14.7) для работы по полному замещению воды в двойном слое молекулами органического вещества получаем:

$$w = \frac{1}{2}(K_0 - K')\varphi_0^2 + K'\varphi_N\varphi_0, \quad (7.14.8)$$

где φ_N — разность потенциалов, возникающая на обкладках конденсатора, полностью занятого органическим веществом.

Эта величина может быть экспериментально найдена экстраполяцией зависимости $\Phi_{q=0}$ от концентрации органического вещества c к $1/c = 0$, т. е. к заполнению поверхности $\theta = 1$. Величина φ_N аналогична разности потенциалов, создаваемой поляри-

зованным диэлектриком (электретом) на обкладках незаряженного конденсатора.

Работа, необходимая для введения органического вещества в электрическое поле, вычитается из энергии адсорбции этого вещества на незаряженной поверхности w_0 . Последняя определяется эффектом «выжимания», т. е. разностью энергий сольватации органических молекул в объеме раствора и в поверхностном слое, а также эффектом специфического взаимодействия органического вещества с металлом, например при наличии в молекулах сопряженных π -электронных связей. Поэтому для энергии адсорбции органического вещества в электрическом поле, отнесеной к молю адсорбированных молекул, получаем:

$$W = \frac{w_0 - w}{\Gamma_m} = \frac{w_0 - \left[\frac{1}{2}(K_0 - K')\phi_0^2 + K'\phi_N\phi_0 \right]}{\Gamma_m}, \quad (7.14.9)$$

где Γ_m — предельный поверхностный избыток (фактически — поверхностная концентрация, см. в разделе 7.1) органического вещества, соответствующий $\theta = 1$.

Для количественного анализа структуры двойного слоя при адсорбции органических веществ необходимо знать изотерму адсорбции. В общем виде уравнение изотермы можно записать следующим образом:

$$\beta c = f(\theta), \quad (7.14.10)$$

где $f(\theta)$ определяется двумя условиями: при $\theta = 0$ $f(\theta) = 0$ и при $\theta = 1$ $f(\theta) \rightarrow \infty$.

Для константы адсорбционного равновесия β в соответствии с уравнением (7.14.9) имеем:

$$\beta = \exp \frac{W}{RT} = \beta_0 \exp \left[-\frac{\frac{1}{2}(K_0 - K')\phi_0^2 + K'\phi_N\phi_0}{RT\Gamma_m} \right], \quad (7.14.11)$$

где β_0 — значение β при $\phi_0 = 0$.

Из уравнений (7.14.10) и (7.14.11) следует, что независимо от конкретного вида изотермы адсорбции зависимости θ от потенциала должны представлять собой кривые с максимумами, которые располагаются тем выше, чем больше концентрация органического вещества (рис. 7.37). Положение максимума на этих кривых ϕ_m можно найти, если взять производную $d\beta/d\phi$ (проще $d\ln\beta/d\phi$) и приравнять ее нулю. В результате получаем:

$$\varphi_m = -\frac{\varphi_N K'}{K_0 - K'}. \quad (7.14.12)$$

Как следует из уравнения (7.14.12), $\varphi_m = 0$ при $\varphi_N = 0$, т. е. в условиях, когда органическое вещество не сдвигает потенциал нулевого заряда. Но и при $\varphi_N \neq 0$ потенциал максимальной адсорбции не очень сильно сдвинут относительно $\varphi_0 = 0$, так как коэффициент $\frac{K'}{K_0 - K'}$ обычно составляет 0,2–0,3.

Соотношение (7.14.11) можно получить и другим путем. Запишем основное уравнение электрокапиллярности в виде

$$d\sigma = -q d\varphi_0 - RT \Gamma_m \theta \cdot d \ln c, \quad (7.14.13)$$

предполагая, что поверхностный избыток органического вещества локализован в пределах монослоя ($\Gamma = \Gamma_m \theta$), активность равна концентрации, а кроме того, опущены члены, содержащие химические потенциалы других компонентов раствора. Это возможно, если изменение концентрации органического вещества в растворе мало и не приводит к изменению химических потенциалов ионов. По свойству полного дифференциала $d\sigma$ (см. сноску на с. 333), из уравнения (7.14.13) следует:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_{\varphi_0} = -RT \Gamma_m \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi_0} \right)_{\theta}. \quad (7.14.14)$$

Предположим теперь, что в выражении (7.14.10) величина β является функцией только потенциала электрода и не зависит от θ , т. е. $\beta = \beta(\varphi_0)$. Это означает, что изотермы, измеренные при разных потенциалах, подобны друг другу, т. е. могут быть совмещены при изменении масштаба по оси абсцисс. Это модельное предположение эквивалентно рассмотренному электростатическому подходу к процессу адсорбции органического вещества. Действительно, логарифмируя (7.14.10), а затем дифференцируя по φ_0 при $\theta = \text{const}$, находим:

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi_0} \right)_{\theta} = -\frac{d \ln \beta}{d \varphi_0}. \quad (7.14.15)$$

Уравнение (7.14.14) можно теперь переписать в виде:

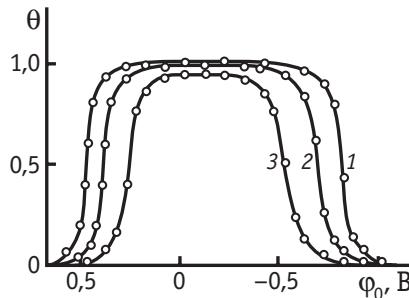


Рис. 7.37. Зависимость заполнения поверхности органическим веществом от потенциала электрода для системы $\text{Hg}/(0,9 \text{ M NaF} + x \text{ M } \text{tert-C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$ при x , равном 0,3 (1), 0,1 (2), 0,03 (3)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_{\phi_0} = RT\Gamma_m \frac{d \ln \beta}{d \phi_0}. \quad (7.14.16)$$

После интегрирования выражения (7.14.16) получаем:

$$q = q_0(\phi_0) + RT\Gamma_m \frac{d \ln \beta}{d \phi_0} \theta, \quad (7.14.17)$$

где $q_0(\phi_0)$ — константа интегрирования, которая является некоторой функцией от потенциала.

Эта величина равна заряду поверхности при отсутствии органического вещества в растворе, так как $q = q_0$ при $\theta = 0$. При $\theta = 1$ получим выражение для q' :

$$q' = q_0 + RT\Gamma_m \frac{d \ln \beta}{d \phi_0}. \quad (7.14.18)$$

Исключая из уравнений (7.14.17) и (7.14.18) величину $RT\Gamma_m \frac{d \ln \beta}{d \phi_0}$, находим:

$$q = q_0(1 - \theta) + q' \theta. \quad (7.14.19)$$

Уравнение (7.14.19) является следствием предположения о подобии адсорбционных изотерм, измеренных при различных потенциалах. Справедливо и обратное заключение, а именно: если заряд поверхности линейно зависит от θ , то измеренные при различных потенциалах электрода адсорбционные изотермы подобны друг другу.

Уравнение (7.14.19) представляет собой выражение для суммарного заряда двух параллельно соединенных конденсаторов, пространство между обкладками одного из которых заполнено молекулами воды, а другого — молекулами органического вещества. Таким образом, в рассматриваемых условиях граница электрод/раствор может быть представлена моделью двух параллельных конденсаторов. В этой модели поверхностного слоя нельзя считать, что на одних участках поверхности электрода находятся только молекулы органического вещества, а на других — только молекулы воды. В действительности молекулы воды и органического вещества более или менее беспорядочно распределены по поверхности. Однако имеются системы, в которых из-за очень сильного притяжения между адсорбированными органическими молекулами происходит их двумерная конденсация (например, при адсорбции камфоры на границе Hg/H₂O). В этих системах происходит реальное разделение участков поверхностного слоя,

заполненных либо молекулами воды, либо молекулами органического вещества.

Рассмотрим зависимости q_0 и q' от потенциала (рис. 7.38). Наклоны этих кривых определяют дифференциальные емкости при $\theta = 0$ и $\theta = 1$:

$$C_0 = \frac{dq_0}{d\phi_0}; \quad C' = \frac{dq'}{d\phi_0}. \quad (7.14.20)$$

Так как $C_0 > C'$, то наклон первой кривой больше. Поскольку $q' = 0$ при $\phi_0 = \phi_N$, то

$$q' = \int_{\phi_N}^{\phi_0} C' d\phi_0 \approx K'(\phi_0 - \phi_N). \quad (7.14.21)$$

Приближенное равенство соответствует предположению о том, что $K' = \text{const}$. Проверить экспериментально это предположение в широком интервале потенциалов невозможно, поскольку нельзя провести измерения в условиях $\theta \approx 1$, если потенциал значительно удален от ϕ_m . С другой стороны, зависимость q_0 от ϕ_0 может быть учтена точно, поскольку она определяется из опыта интегрированием кривой емкости:

$$q_0 = \int_0^{\phi_0} C_0 d\phi_0. \quad (7.14.22)$$

Воспользовавшись выражениями (7.14.18) и (7.14.21), можно записать:

$$\frac{d \ln \beta}{d\phi_0} = -\frac{q_0 - q'}{RT\Gamma_m} = -\frac{q_0 + K'(\phi_N - \phi_0)}{RT\Gamma_m}. \quad (7.14.23)$$

После интегрирования уравнения (7.14.23) получаем:

$$\ln \beta = \ln \beta_0 - \frac{\int_0^{\phi_0} q_0 d\phi_0 + K' \phi_0 \left(\phi_N - \frac{\phi_0}{2} \right)}{RT\Gamma_m},$$

или

$$\beta = \beta_0 \exp \left[-\frac{\int_0^{\phi_0} q_0 d\phi + K' \phi_0 \left(\phi_N - \frac{\phi_0}{2} \right)}{RT\Gamma_m} \right]. \quad (7.14.24)$$

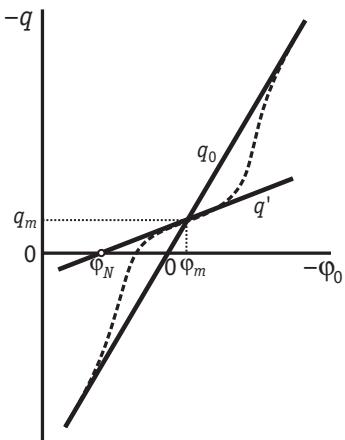


Рис. 7.38. Зависимость заряда поверхности от потенциала элек-трова: q_0 при $\theta = 0$, q' при $\theta = 1$. Пунктиром показана q, ϕ_0 -кривая для заданной концентрации органического вещества

Таким образом, получается выражение для β , которое было выведено ранее на основе чисто электростатического подхода [см. уравнение (7.14.11)]. Соотношение (7.14.24) является более точным, так как оно учитывает зависимость емкости в растворе фонового электролита от потенциала.

Предположение о подобии изотерм, относящихся к различным потенциалам, лежащее в основе вывода уравнения (7.14.24), или эквивалентное предположение о линейной зависимости q от θ может быть подвергнуто экспериментальной проверке. Такая проверка показывает, что в первом приближении это предположение является справедливым. Предположение о подобии изотерм, измеренных при различных потенциалах, соответствует тому, что эффективная величина дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$, отнесенная к средней толщине двойного электрического слоя d_{cp} , не зависит от заполнения поверхности органическим веществом:

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}}{d_{\text{cp}}} = \text{const.} \quad (7.14.25)$$

Выполнение соотношения (7.14.25) означает, что при адсорбции происходит компенсация роста средней толщины двойного слоя за счет одновременного изменения ориентации адсорбированных диполей органического вещества (от плоской к вертикальной), при которой увеличивается $\mu_{\text{эфф}}$.

Дальнейший анализ возможен лишь в том случае, если известна функция $f(\theta)$ в выражении (7.14.10). Уравнение изотермы адсорбции органических веществ было выведено А. Н. Фрумкиным. При выводе было использовано уравнение Лэнгмюра и учтено взаимодействие между адсорбированными частицами. При этом получается изотерма вида

$$\beta c = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta). \quad (7.14.26)$$

Соотношение (7.14.26), называемое изотермой Фрумкина, уже было использовано при рассмотрении специфической адсорбции ионов в разделе 7.13.

Изотермы адсорбции при $a > 0$, $a = 0$ и $a < 0$ приведены на рис. 7.39. С ростом концентрации поверхность заполняется быстрее, чем при выполнении изотермы Лэнгмюра, если этому способствует притяжение между адсорбирующими молекулами ($a > 0$). При отталкивании ($a < 0$), наоборот, поверхность заполняется медленнее, чем это соответствует изотерме Лэнгмюра.

Если $a > 2$, теоретически рассчитанная изотерма приобретает S-образную форму. Однако в равновесных условиях при $c = \text{const}$ измеряемая на опыте степень заполнения θ скачкообразно возрастает от очень малых значений до близких к 1, поскольку адсорбция сопровождается двумерной конденсацией.

Уравнение (7.14.26) нельзя аналитически решить относительно θ . Поэтому расчет θ по этому уравнению проводят методом итерации с помощью компьютера. Если задать постоянное значение концентрации органического вещества, а значения β при разных ϕ_0 рассчитывать по уравнению (7.14.24), то таким образом можно определить зависимость θ от ϕ_0 при $c = \text{const}$ (см. рис. 7.37).

После установления зависимости θ от ϕ_0 можно рассчитать электрокапиллярные кривые и кривые дифференциальной емкости. Соответствующая формула для σ имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m [\ln(1 - \theta) + a\theta^2], \quad (7.14.27)$$

где σ_0 — значение σ при $\theta = 0$.

Сопоставление рассчитанных и опытных электрокапиллярных кривых для растворов *tert*-C₅H₁₁OH в присутствии 1 М NaCl представлено на рис. 7.40.

Выражение для дифференциальной емкости в присутствии органического вещества можно представить в виде

$$C = [C_0(1 - \theta) + K'\theta] + \frac{[q_0 + K'(\phi_N - \phi_0)]^2}{RT\Gamma_m} \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - 2a\theta(1 - \theta)}, \quad (7.14.28)$$

где слагаемые общей емкости

$$C_{\text{ист}} = C_0(1 - \theta) + K'\theta,$$

$$C_{\text{доп}} = \frac{[q_0 + K'(\phi_N - \phi_0)]^2}{RT\Gamma_m} \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - 2a\theta(1 - \theta)}$$

соответственно называют *истинной* и *дополнительной емкостью двойного слоя*.

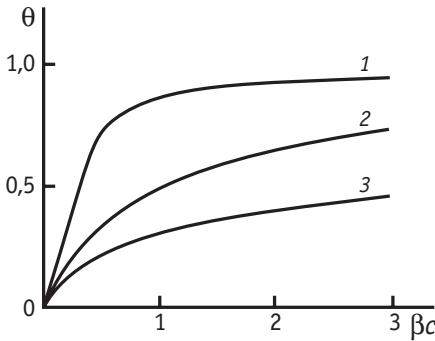


Рис. 7.39. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению (7.14.26) при различных значениях атракционной постоянной a : 1,15 (1), 0 (2), -1,15 (3)

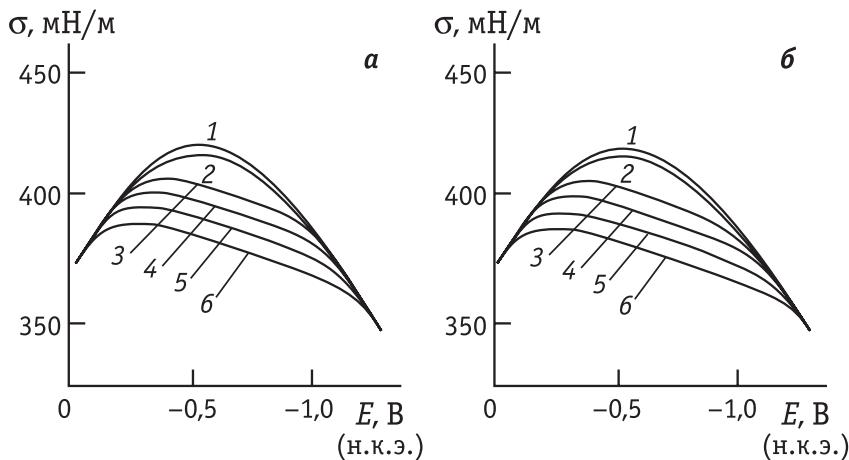


Рис. 7.40. Сопоставление экспериментальных (а) и рассчитанных по уравнению (7.14.27) (б) электроциапиллярных кривых для системы $\text{Hg}/(1 \text{ M NaCl} + x \text{ M } t\text{ret}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})$ при x , равном: 0 (1); 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,2 (5) и 0,4 (6)

Именно дополнительная емкость дает максимумы на кривых дифференциальной емкости. Положение максимума приближенно отвечает $\theta = 0,5$, так как при этом максимально произведение $\theta(1 - \theta)$. При больших концентрациях органического вещества это соотношение выполняется достаточно точно.

Расчет по уравнению (7.14.28) удовлетворительно согласуется с экспериментальными C_{ϕ_0} -кривыми. Некоторое расхождение между расчетом и опытом обусловлено тем, что увеличение средней толщины двойного слоя d_{cp} с ростом θ не всегда точно компенсируется увеличением эффективного дипольного момента μ_{eff} [см. формулу (7.14.25)]. Введение соответствующих поправок позволяет получить количественное согласие между рассчитанными и экспериментальными кривыми дифференциальной емкости (Б. Б. Дамаскин).

Если ориентация адсорбированных органических молекул изменяется как с ростом объемной концентрации органического вещества, так и при изменении потенциала электрода, то для описания таких систем можно использовать модель, в которой предполагается существование двух предельных адсорбционных состояний (они отличаются ориентацией молекул в адсорбционном слое). Это модель трех параллельных конденсаторов, согласно которой формула для заряда электрода имеет вид:

$$q = q_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + K_1\theta_1(\phi_0 - \phi_{N1}) + K_2\theta_2(\phi_0 - \phi_{N2}), \quad (7.14.29)$$

где θ_1 и θ_2 — доли поверхности, занятые органическими молекулами в первом и втором состояниях; ϕ_{N1} и ϕ_{N2} — сдвиги потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta_1 = \theta_2 = 0$ к $\theta_1 = 1$ и от $\theta_1 = \theta_2 = 0$ к $\theta_2 = 1$; K_1 и K_2 — предельные емкости, отвечающие $\theta_1=1$ и $\theta_2=1$ соответственно.

При этом для расчета θ_1 и θ_2 используют систему адсорбционных изотерм, переходящих в изотерму Фрумкина при адсорбции органического вещества только в одном состоянии:

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 c &= \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp(-2a_{11}\theta_1 - 2a_{12}\theta_2) \\ \beta_2 c &= \frac{\theta_1}{n(1 - \theta_1 - \theta_2)^n} \exp(-2na_{22}\theta_2 - 2na_{12}\theta_1) \end{aligned} \right\}, \quad (7.14.30)$$

где β_1 и β_2 — константы адсорбционного равновесия для первого и второго состояний соответственно; n — отношение площади, занимаемой адсорбированной молекулой во втором состоянии, к аналогичной площади для первого состояния; a_{11} , a_{12} и a_{22} — параметры взаимодействия для пар адсорбированных молекул, находящихся в состояниях 1–1, 1–2 и 2–2 соответственно.

Как следует из опыта, изменение ориентации адсорбированных органических молекул при изменении как объемной концентрации, так и потенциала электрода характерно для ароматических и гетероциклических соединений (например, для анилина). Благодаря донорно-акцепторному взаимодействию π -электронов с поверхностью металла при $q \geq 0$ энергия адсорбции оказывается выше для плоскоориентированных молекул (состояние 2). Такая ориентация преобладает при сравнительно низких концентрациях и в тем большей степени, чем положительнее потенциал электрода. Когда θ_2 приближается к единице, дальнейшее увеличение адсорбции оказывается возможным лишь благодаря изменению ориентации адсорбированных молекул от плоской к вертикальной; при этом происходит увеличение θ_1 и уменьшение θ_2 . Сдвиг потенциала в отрицательную сторону благоприятствует такой переориентации. Было показано (Б. Б. Дамаскин и сотр.), что модель трех параллельных конденсаторов качественно передает эти закономерности. Однако количественная проверка модели затруднена неоднозначностью определения адсорбционных параметров, входящих в уравнения (7.14.29) и (7.14.30).

Все приведенные в этом разделе уравнения получены при допущении, что можно пренебречь скачком потенциала в диффузной части двойного слоя, а также вкладом емкости диффузного

слоя. Могут быть выведены уравнения, не ограниченные этим допущением (Б. Б. Дамаскин, П. Никитас).

Как показали расчеты, среднеквадратичное расхождение $\bar{\Delta}$ между точными и приближенными значениями емкости составляет всего 2,2 %, если концентрация 1,1-валентного поверхностно-неактивного электролита равна 1 М, и возрастает до $\bar{\Delta} = 4,3$ % при снижении этой концентрации до 0,1 М. Поскольку среднеквадратичное расхождение между экспериментальными величинами и рассчитанными по модели двух параллельных конденсаторов обычно получается таким же или даже еще большим, можно признать использование приближенных моделей двух или трех параллельных конденсаторов оправданным. В то же время сочетание статистических методов с основными положениями электростатики в настоящее время позволило дать обоснование изложенных выше моделей адсорбции органических веществ на электродах уже на молекулярном уровне (С. Рангараджан, П. Никитас).

Рассмотренная выше теория адсорбции органических соединений справедлива для идеально поляризуемых электродов. В последние десятилетия в связи с проблемой использования органических веществ в качестве электрохимического горючего топливных элементов большое внимание было уделено вопросам адсорбции органических веществ на платиновых металлах. В этом случае закономерности адсорбции оказываются более сложными, так как на платиновых металлах адсорбируются водород и кислород, которые могут конкурировать с органическими молекулами за адсорбционные места.

Исходя из уравнения Липпмана для электрода, обратимо адсорбирующему водород,

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \phi_0} \right)_{\mu^+, \mu_{\text{CA}}} = -Q = FA_H - q, \quad (7.14.31)$$

можно было бы ожидать, что максимальная адсорбция органического вещества в растворе постоянного состава соответствует приблизительно $q = FA_H$, т. е. максимуму электрокапиллярной кривой первого рода. Однако этот вывод предполагает обратимый характер адсорбции органических молекул на поверхности платиновых металлов, что не подтверждается экспериментальными данными. В самом деле, экспериментальное изучение адсорбции органических веществ на платиновых металлах привело к выводу о том, что процессы адсорбции осложнены разрывом связей в органических молекулах и являются необратимыми. Так, при

адсорбции метанола на платине происходит отрыв атомов водорода от молекулы и образование частиц, прочно связанных с поверхностью электрода, среди которых преобладают частицы CO. Состав таких адсорбционных слоев подробно исследован методом *in situ* ИК-спектроскопии.

При адсорбции органических веществ, содержащих более одного углеродного атома, на платиновых металлах наряду с реакциями дегидрирования возможны также разрыв связей C–C, гидрирование и самогидрирование органических молекул, а также димеризация образующихся при деструкции радикалов. В результате этих процессов состав адсорбированных частиц существенно отличается от состава исходных молекул.

Методом радиоактивных индикаторов была доказана практическая необратимость процессов адсорбции большого числа органических веществ на металлах группы платины: адсорбированные углеродсодержащие частицы при этом не обмениваются с молекулами в растворе.

Найденная на опыте зависимость адсорбции органических веществ от потенциала на платиновых металлах имеет колоколообразную форму с максимумом при потенциалах двойнослоевой области. Такая зависимость объясняется протеканием реакций гидрирования адсорбированного вещества при потенциалах водородной области и реакций его окисления при потенциалах кислородной области. Обе эти реакции приводят к частичной или полной десорбции органических частиц.

На ртути скорость адсорбции большого числа органических веществ определяется скоростью диффузии их к поверхности электрода. На платиновых металлах адсорбционная стадия, представляющая собой химическую реакцию на поверхности катализатора, оказывается медленной, и достижение стационарных значений заполнений поверхности требует значительных промежутков времени. Скорость адсорбции $v_{\text{адс}}$ ряда органических соединений на платине описывается уравнением Рогинского — Зельдовича:

$$v_{\text{адс}} = kc \exp(-\alpha f \theta), \quad (7.14.32)$$

где k и α — константы; f — фактор неоднородности поверхности.

Соотношение (7.14.32) выполняется для катализаторов, поверхность которых является равномерно-неоднородной.

Адсорбированные органические вещества оказывают сильное влияние на структуру двойного электрического слоя на платине. На рис. 7.41 приведена зависимость адсорбции ионов SO_4^{2-} и Na^+

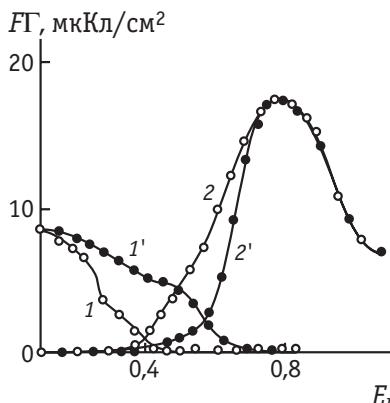


Рис. 7.41. Зависимость адсорбции катионов Na^+ (1, 1') и анионов SO_4^{2-} (2, 2') на платинированной платине в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 от потенциала на платинированном платиновом электроде в подкисленном растворе сульфата натрия и в том же растворе на электроде, адсорбировавшем метанол.

2) адсорбированного метанола

от потенциала на платинированном платиновом электроде в подкисленном растворе сульфата натрия и в том же растворе на электроде, адсорбировавшем метанол. В присутствии метанола адсорбция анионов SO_4^{2-} снижается в широком интервале потенциалов. После окисления адсорбированного метанола она достигает того же значения, которое наблюдается в отсутствие метанола. Таким образом, потенциал нулевого заряда сильно смещается в сторону положительных значений. При этом при отсутствии (1, 2) и в присутствии (1', 2') его зависимость от степени заполнения метанолом θ на платине удовлетворительно описывается рассмотренной выше моделью двух параллельных конденсаторов, но без использования изотермы адсорбции, которая в данном случае неприменима.

Большое число экспериментальных данных указывает на важную роль структуры поверхности твердого электрода в адсорбции органических соединений. Например, одни и те же вещества могут адсорбироваться с деструкцией на некоторых гранях монокристаллов платины, но обратимо адсорбироваться на монокристаллических поверхностях иной кристаллографической ориентации. На закономерности адсорбции влияет также наличие дислокаций, вакансий и других дефектов, поверхностные концентрации которых определяются условиями предобработки поверхности (отжиг, травление и т. п.). Это приводит к необходимости строгого контроля за состоянием поверхности при проведении измерений на твердых электродах. Одним из подходов к осуществлению такого контроля является использование вакуумно-электрохимических систем (И. Егер, А. Хаббард, Ф. Росс), в которых электрод, извлеченный из раствора, можно переместить в вакуумную камеру без переноса по воздуху и получить информацию о структуре его поверхности методом дифракции медленных электронов.

Структурные эффекты в адсорбции органических веществ проявляются и при диспергировании металлов группы платины (так называемые размерные эффекты). Например, для металлов с

кубической решеткой равновесные кристаллы с размерами порядка нанометров имеют форму кубооктаэдров, грани которых различаются по кристаллографической ориентации. С уменьшением размера кристалла увеличивается доля поверхности кубооктаэдра, образованной одними гранями, и уменьшается вклад в поверхность других. Если адсорбция вещества чувствительна к межатомному расстоянию, она в результате такого строения малых частиц становится размерно-зависимой. Известно также очень много неравновесных размерных эффектов. Они связаны с высокой дефектностью малых металлических частиц и со спецификой адсорбции на дефектных участках (вакансиях, дислокациях и т. п.). При малой поверхности частицы доля поверхностных дефектов может быть достаточно велика, если дефекты атомные, и обычно эта доля зависит от размера частицы. Соответственно, становятся зависимыми от размера и адсорбционные свойства (заполнение адсорбатом, энергия адсорбции).

В современных исследованиях адсорбции большое внимание уделяется двухкомпонентным электродам. Воспроизводимые составы двухкомпонентных поверхностей можно получить, например, модифицируя платиновые металлы адатомами неблагородных металлов. В этом случае органические молекулы связываются только со свободной от адатомов частью поверхности, конкурируя с ними за адсорбционные места. При такой соадсорбции органических и неорганических веществ возникают разнообразные островковые структуры, их формирование отражает наличие латеральных взаимодействий в адсорбционных слоях.

Явления конкурентной адсорбции на платиновых металлах характерны и для систем, в которых одновременно присутствуют два или более органических веществ. Соадсорбция второго вида молекул может приводить к существенным изменениям в составе продуктов деструктивной адсорбции, а не только к изменению заполнения.

7.15. Некоторые особенности строения двойного слоя на границах раздела металл/расплав и полупроводник/раствор

A. Двойной электрический слой в расплавленных солях

Строение границ металл/расплав, по аналогии с границами металл/раствор, долгое время исследовали на основе данных по пограничному натяжению (С. В. Карпачев, В. А. Кузнецов) и диф-

ференциальной емкости (Е. А. Укше, Н. Г. Букун). Специфические экспериментальные проблемы высокотемпературных электрохимических измерений связаны, в первую очередь, с быстрым окислением поверхности металла и любых электрических контактов в присутствии даже следовых количеств кислорода. Применительно к измерениям емкости интерпретацию данных существенно затрудняет также сложная частотная зависимость импеданса систем металл/расплав, детальное исследование которой оказалось возможным только в конце XX в. Зависимость емкости двойного электрического слоя, вычисляемой в рамках обычных эквивалентных схем, от частоты переменного тока имеет достаточно сложный ход, и на сегодняшний день нельзя однозначно судить о корректности тех или иных значений, приводимых в литературе.

Кривые емкости на постоянной частоте до 20 кГц, измеренные в галогенидных расплавах на Pb, Cd, Sn, Al, Sb, Ag, Tl, Bi, In, Ga, Te, имеют форму, близкую к параболической, с ярко выраженным минимумом и практически симметричными ветвями (рис. 7.42). Потенциалы минимума во всех случаях близки к потенциалам максимума электрокапиллярной кривой в том же расплаве, т. е. соответствуют, по-видимому, потенциалу нулевого заряда. Емкость в минимуме достаточно высока: 20–75 мкФ/см², в

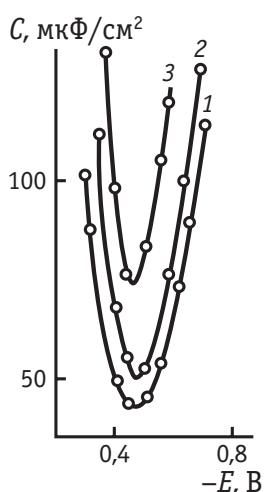


Рис. 7.42. Кривые дифференциальной емкости свинцового электрода в расплавах солей: NaCl при 820 °C (1), NaBr при 800 °C (2), NaI при 800 °C (3)

зависимости от природы металла и расплава. Для ряда систем симметрия C, E -кривых нарушена, на них наблюдается ступенька или даже второй минимум на катодной ветви.

Повышая частоту переменного тока, можно получить на порядок более низкие значения емкости двойного слоя и несколько иную форму ее зависимости от потенциала. Наряду с величинами емкости нельзя признать вполне однозначными также имеющиеся сведения о температурной зависимости емкости ионного двойного слоя на границе металл/расплав и о ее зависимости от природы и размера ионов, присутствующих в расплаве. Однако вполне очевидно, что при интерпретации таких зависимостей необходимо учитывать влияние заряда электрода

на структуру расплавленных солей вблизи межфазной границы, а также, возможно, и деформацию ионов. Рассмотренные нами ранее модели двойного слоя, развитые для границ металл/рас- твор, оказываются неприменимыми.

Одна из известных статистических моделей строения границы металл/расплав была развита Р. Р. Догонадзе и Ю. А. Чизмаджевым. Она основана на использовании бинарных корреляционных функций, которые характеризуют ближний порядок (микроструктуру) и объемные свойства жидкостей. Эти функции определены для ряда расплавов методом рентгеновской дифрактометрии, они имеют осциллирующий затухающий характер. Полагая бинарную функцию распределения заданной, можно выразить через нее распределение концентраций ионов у межфазной границы при наличии электрического поля — такое распределение также оказывается осциллирующим и затухающим¹. В первом слое ионов заряд противоположен по знаку заряду электрода и превосходит его по величине, во втором слое заряд меньше по величине, чем в первом, и противоположен ему по знаку и т. д. В поверхностном слое возникает своеобразный многослойный конденсатор (закопеременная структура расплава), что является следствием очень сильной корреляции между катионом и анионом в расплавах. В результате избыток анионов в первом слое приводит к тому, что в соседнем (втором) слое оказывается избыток катионов, в третьем — снова анионов и т. д.

Оценки емкости двойного слоя на незаряженной поверхности металла в расплаве по теории Догонадзе — Чизмаджева крайне затруднены из-за высокой чувствительности модели к параметрам бинарных корреляционных функций (точность определения этих параметров из эксперимента оказывается недостаточной). Теория предсказывает также увеличение емкости с температурой, что в общем случае не соответствует экспериментальным данным. Расхождения могут быть связаны с необходимостью учета, наряду с возникновением закопеременной структуры, ряда других эффектов. В то же время сама по себе гипотеза о возникновении такой структуры является вполне реалистичной. Это можно проиллюстрировать как компьютерным расчетом по методу Монте-Карло, так и при помощи следующей макроскопической модели. На поверхность жидкости помещают поплавки с продетыми через них магнитиками, по-разному ориентированными относительно поверхности жидкости. Взаимодействие маг-

¹ Предположение о возможности такого распределения было впервые высказано О. Н. Есиным.

нитиков имитирует корреляцию анионов и катионов в расплаве. Если такую систему поместить в поле сильного магнита, то распределение магнитиков разной ориентации оказывается осциллирующей затухающей функцией расстояния до полюсов магнита.

Переход к знакопеременной структуре двойного слоя, характерной для расплавов, по-видимому, осуществляется и в высоко-концентрированных водных растворах перхлоратов, нитратов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. К такому заключению приводят измерения дифференциальной емкости ртутного электрода в указанных системах.

Альтернативные подходы к описанию межфазной границы металл/расплав основаны на аналогиях с твердоэлектролитными системами и оперируют представлением об определенном пространственном распределении подвижных вакансий. На сегодняшний день ни одна из предложенных моделей не дает удовлетворительного согласия с имеющимися экспериментальными фактами, и по состоянию на конец XX в. проблема считается нерешенной. Имеются попытки вернуться к аналогии с системами металл/раствор и рассмотреть межфазные границы с расплавленными слоями в рамках представлений о существовании плотной и диффузной частей двойного слоя. Можно ожидать, что быстрое развитие электрохимии низкотемпературных ионных жидкостей существенно продвинет эту проблему, поскольку при комнатной температуре могут быть получены прецизионные данные и, тем самым, созданы значительно более надежные основания для проверки различных теоретических представлений.

Б. Двойной электрический слой на границе полупроводник/раствор

Широкое применение полупроводниковых материалов в современной технике вызвало значительный интерес к электрохимическим явлениям на поверхности полупроводников. Их особенности непосредственно связаны с электронной структурой таких твердых тел.

При образовании твердого тела из N атомов каждый энергетический уровень отдельного атома расщепляется на N уровней, причем на каждом из них, согласно принципу Паули, может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. Поскольку в макроскопических твердых телах, проявляющих свойства фазы, N очень велико, то расщепленные уровни

энергии расположены очень близко друг к другу, и их можно рассматривать как почти непрерывную энергетическую зону. Например, уровни валентных электронов образуют валентную зону, а более высокие, незаполненные при $T = 0$, уровни — зону проводимости.

В металлах две эти зоны перекрываются, и под влиянием электрического поля электроны могут свободно перемещаться на более высокие уровни, обеспечивая протекание тока. В полупроводниках между валентной зоной и зоной проводимости имеется запрещенная зона (электроны не могут иметь энергию, соответствующую этой зоне). Таким образом, применительно к полупроводникам формулу статистики Ферми — Дирака (7.10.13) следует дополнить условием, согласно которому $P(\varepsilon) = 0$, если энергия ε попадает в область $\varepsilon_c > \varepsilon > \varepsilon_v$ (рис. 7.43). В чистых (собственных) полупроводниках уровень Ферми располагается примерно посередине между верхним уровнем валентной зоны ε_v и нижним уровнем зоны проводимости ε_c (см. рис. 7.43).

При $T = 0$ валентная зона целиком заполнена электронами, а зона проводимости их не содержит, поэтому возникновение электрического тока исключено. Но при $T > 0$ некоторое число электронов переходит в зону проводимости, образуя два рода носителей тока: электроны в зоне проводимости и «дырки» в валентной зоне. В чистом (собственном) полупроводнике, например в чистых германии и кремнии, число электронов n_0 в зоне проводимости равно числу дырок p_0 в валентной зоне:

$$n_0 = p_0. \quad (7.15.1)$$

В зависимости от энергии перехода из валентной зоны в зону проводимости, т. е. от ширины запрещенной зоны, это число изменяется обычно в пределах 10^{13} — 10^{16} частиц \cdot см $^{-3}$. Наличие поля двойного слоя нарушает соотношение (7.15.1). Однако произведение числа свободных электронов на число дырок для данного полупроводника остается постоянным:

$$np = K_s. \quad (7.15.2)$$

Б. Брэттен и Г. Гарретт предположили, что распределение свободных электронов и дырок в поле двойного слоя полностью аналогично распределению ионов 1,1-валентного электролита в те-



Рис. 7.43. Зонная структура полупроводника с собственной проводимостью

рии Гу — Чапмена (см. раздел 7.12). Таким образом, если в объеме полупроводника справедливо соотношение (7.15.1), то на расстоянии x от границы с раствором

$$n_x = n_0 \exp\left(\frac{F\phi_x}{RT}\right); \quad p_x = n_0 \exp\left(-\frac{F\phi_x}{RT}\right), \quad (7.15.3)$$

где ϕ_x — скачок потенциала в полупроводнике на расстоянии x от его границы с раствором, отсчитанный от точки в объеме полупроводника (см. рис. 7.44).

Для объемной плотности заряда в полупроводнике это дает:

$$\rho_x = F(p_x - n_x) = -2Fn_0 \operatorname{sh} \frac{F\phi_x}{RT}. \quad (7.15.4)$$

Повторяя вывод, приведенный в разделе 7.12, для общего заряда, приходящегося на 1 см^2 полупроводника, получаем:

$$q = -2A \sqrt{n_0} \operatorname{sh} \frac{F\phi_s}{2RT}, \quad (7.15.5)$$

где $A = \sqrt{2\epsilon_s \epsilon_0 RT}$; ϵ_s — диэлектрическая постоянная полупроводника; ϕ_s — полное падение потенциала в фазе полупроводника, связанное с перераспределением свободных электронов и дырок [ср. уравнения (7.15.5) и (7.12.15)].

Величина ϕ_s не учитывает изменения поверхностного скачка потенциала полупроводника, вызванного контактом с электролитом.

Заряд q в полупроводнике компенсируется зарядом ионной обкладки двойного слоя. Поэтому при отсутствии специфической адсорбции ионов (когда $q_1 = 0$)

$$q = -q_2. \quad (7.15.6)$$

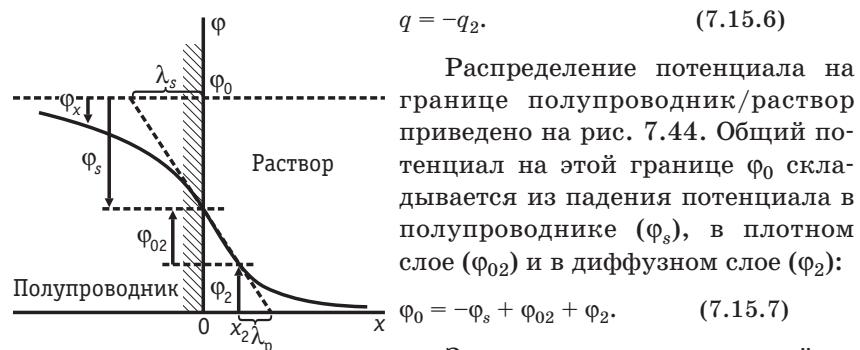


Рис. 7.44. Распределение потенциала на границе полупроводник/раствор; λ_p и λ_s — дебаевские толщины в диффузных слоях в растворе и полупроводнике соответственно

Распределение потенциала на границе полупроводник/раствор приведено на рис. 7.44. Общий потенциал на этой границе ϕ_0 складывается из падения потенциала в полупроводнике (ϕ_s), в плотном слое (ϕ_{02}) и в диффузном слое (ϕ_2):

$$\phi_0 = -\phi_s + \phi_{02} + \phi_2. \quad (7.15.7)$$

Знак « $-$ » перед величиной ϕ_s связан с тем, что этот потенциал отсчитывается от потенциала в объеме полупроводника, а потенциалы в плотном и диффузном сло-

ях — от потенциала в объеме раствора. Поскольку концентрация свободных носителей в полупроводнике, как правило, существенно меньше, чем концентрация раствора, то $|\varphi_s| \gg |\varphi_2|$.

Дифференцируя соотношение (7.15.7) по заряду и учитывая условие (7.15.6), получаем уравнение для емкости на границе полупроводник/раствор поверхностно-неактивного электролита:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{C_2}, \quad (7.15.8)$$

где $C_s = -\frac{dq}{d\varphi_s}$ — дифференциальная емкость двойного слоя в полупроводнике; $C_{02} = \frac{dq}{d\varphi_{02}}$ — емкость плотного слоя; $C_2 = -\frac{dq_2}{d\varphi_2}$ — емкость диффузного слоя.

Используя уравнение (7.15.5), для емкости C_s легко получить формулу

$$C_s = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2 n_0 + q^2}, \quad (7.15.9)$$

которая полностью аналогична соответствующей формуле для емкости диффузного слоя 1,1-валентного электролита [см. уравнение (7.12.18)]. Из-за малой концентрации свободных носителей тока в полупроводнике емкость C_s оказывается весьма низкой (около $0,01\text{--}1 \text{ мкФ/см}^2$), а потому, в соответствии с формулой (7.15.8), именно эта емкость определяет общую емкость границы полупроводник/раствор:

$$C \approx C_s. \quad (7.15.10)$$

Поэтому кривая дифференциальной емкости на этой границе показывает весьма низкие значения емкости и имеет минимум при потенциале нулевого заряда. В соответствии с уравнением (7.15.10), измеряемая емкость оказывается весьма чувствительной к изменениям объемных и поверхностных свойств полупроводника, тогда как изменения состава электролита влияют на нее незначительно.

Наличие электрического поля в области пространственного заряда в полупроводнике изменяет энергию соответствующих уровней. На схемах, отображающих зонную структуру полупроводника, это приводит к искривлению энергетических зон вблизи границы с раствором. Так, при переходе от объема полупроводника к его поверхности энергия электронов возрастает, если $\varphi_s < 0$ (при $q > 0$), и, наоборот, убывает, если $\varphi_s > 0$ (при $q < 0$). При $q = 0$ искривления зон не происходит, а потому потенциал

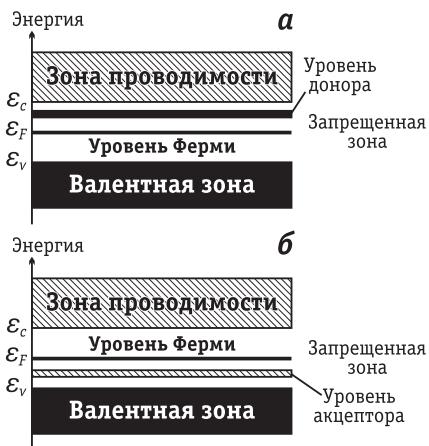


Рис. 7.45. Зонная структура примесных полупроводников *n*-типа (а) и *p*-типа (б)

нулевого заряда на полупроводниковом электроде называют *потенциалом плоских зон*.

Рассмотренное строение двойного слоя характерно для собственных полупроводников, в которых нет ни объемных примесей (добавок), ни так называемых поверхностных состояний, обусловленных чаще всего адсорбцией чужеродных атомов. Часто полупроводник в качестве примеси содержит атомы такого вещества, благодаря которому резко увеличиваются

число свободных носителей заряда. Например, при допировании германия мышьяком добавки являются донорами электронов (резко увеличивают число *n*). Поскольку произведение *np* в присутствии доноров остается постоянным [уравнение (7.15.2)], то соответственно уменьшается число дырок. Поэтому проводимость таких примесных полупроводников *n*-типа осуществляется в основном за счет свободных электронов в зоне проводимости. Если же примесные атомы увеличивают *p*, то растет дырочная проводимость и соответственно уменьшается число свободных электронов. Такого рода примеси, например примеси галлия в германии, называют акцепторами электронов. Зонные структуры примесных полупроводников *n*- и *p*-типа схематически изображены на рис. 7.45.

В присутствии примесей соотношение (7.15.1) в объеме полупроводника уже не справедливо, вместо него следует записать:

$$n_0 + n_A = p_0 + n_D, \quad (7.15.11)$$

где n_A — число акцепторов; n_D — число доноров.

Электрическое поле двойного слоя не изменяет концентрацию доноров и акцепторов электрона, а оказывает влияние лишь на распределение свободных электронов и дырок. При этом усложняются выражения для p_x , n_x , ρ_x и q . Однако качественно распределение потенциала в двойном электрическом слое остается таким же, как и для чистого полупроводника (см. рис. 7.43).

Для сильно легированного полупроводника *n*-типа в области $q > 0$, когда $\phi_s < 0$ и выполняются условия

$$\frac{p_0}{n_0} \ll \exp\left(\frac{e_0\Phi_s}{kT}\right) \ll 1, \quad (7.15.12)$$

для емкости C_s оказывается справедливым приближенное уравнение Мотта — Шоттки:

$$\frac{1}{C_s^2} \approx \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e_0 n_0} \left(E - E_{q=0} - \frac{RT}{F} \right). \quad (7.15.13)$$

Поскольку емкость C_s приблизительно равна общей измеряемой емкости C [см. уравнение (7.15.10)], то зависимость $1/C^2$ от E оказывается прямолинейной. По ее наклону, согласно формуле (7.15.13), можно найти число носителей заряда в полупроводнике — n_0 , а по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси абсцисс, — потенциал плоских зон $E_{q=0}$.

Влияние поверхностных состояний на распределение поля двойного слоя в полупроводнике качественно аналогично влиянию специфически адсорбированных ионов на распределение потенциала на межфазной границе металл/раствор. В обоих случаях происходит уменьшение скачка потенциала Φ_s или Φ_2 и рост скачка потенциала в плотном слое. По аналогии со строением границы металл/раствор, когда $q = -q_1$ и $\Phi_2 = 0$, возможны такие поверхностные состояния, при которых падение потенциала в объеме полупроводника обращается в ноль: $\Phi_s = 0$. Поведение такого полупроводника в плане строения двойного электрического слоя приближается к поведению металлического электрода.

Важной особенностью полупроводниковых электродов, обуславливающей их практическое использование, является то, что потенциал Φ_s может изменяться под действием освещения. Такое изменение называют *фотопотенциалом*. Для возникновения фотопотенциала необходимо, чтобы энергия кванта света $h\nu$ была не меньше, чем ширина запрещенной зоны:

$$h\nu \geq \epsilon_c - \epsilon_v. \quad (7.15.14)$$

При выполнении этого условия попадающие в область пространственного заряда光子 переводят электроны из валентной зоны в зону проводимости, генерируя тем самым пару носителей заряда: электрон и дырку. В зависимости от направления электрического поля в полупроводнике один из носителей заряда перемещается в объем полупроводника, а другой — к границе с раствором, что препятствует рекомбинации электрона с дыркой. Достигающие поверхности заряды могут затем реагировать с электроактивными компонентами раствора. Наиболее значительные эффекты, при которых отрицательный фотопотен-

циал достигает сотен мВ, наблюдаются на примесных полупроводниках *n*-типа. Следует отметить, что увеличение энергии кванта света выше ($\varepsilon_c - \varepsilon_v$) практически не отражается на сдвиге Φ_s , а тысячекратное увеличение интенсивности освещения приводит к росту фотопотенциала всего на 30 %.

Рассмотренные теоретические соотношения представляют интерес не только при изучении двойного слоя на массивных полупроводниках. Большая группа металлических электродов, таких как Al, Ta, Nb, Ti и др., в водных растворах покрывается толстым слоем фазовых оксидов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Поэтому изучение строения границы полупроводник/раствор может оказаться полезным при исследовании строения двойного слоя на таких электродах.

В последние десятилетия круг полупроводниковых материалов существенно расширился. Наряду с классическими легированными полупроводниками (германий, кремний) и бинарными фазами (арсенид галлия, фосфид индия) все более активно исследуются оксидные многокомпонентные полупроводниковые материалы, важной особенностью которых является кислородная нестехиометрия. Многие оксидные полупроводники со структурами шпинели, перовскита и некоторыми другими при заряжении в растворе могут обратимо, хотя и достаточно медленно, изменять объемное содержание кислорода в пределах соответствующей области гомогенности. Фактически при этом происходит окисление воды и перемещение образовавшегося адатома кислорода в кристаллическую решетку оксида, т. е. электрохимическое внедрение кислорода. Для описания закономерностей заряжения границы оксид/раствор в данном случае уже нельзя ограничиваться анализом пространственного перераспределения электронов в оксиде и ионов в растворе. Необходимо использовать соотношения, включающие полный заряд (см. раздел 7.6), как и для металлогидридных электродов. Например, для купрата лантуна, стехиометрический состав которого La_2CuO_4 , количество обратимо внедряющегося в кристаллическую решетку кислорода может достигать почти 0,2 на каждую формульную единицу, и соответствующая составляющая полного заряда оказывается даже для тонких пленок значительно больше, чем свободный заряд поверхности.

ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СТАДИЯ МАССОПЕРЕНОСА

8.1. Общая характеристика электрохимических процессов

Если через электрохимическую цепь протекает электрический ток I , то напряжение на концах цепи U не равно ее ЭДС, т. е. $U \neq E$. Причем если цепь работает как источник тока, который расходует свою энергию на внешней нагрузке, то $U < E$, а если цепь работает как электролизер, т. е. использует подаваемую извне электрохимическую энергию для химических превращений веществ, то $U > E$. Реализуемая мощность источника тока IU оказывается меньше его теоретической максимальной мощности IE ; расходуемая при проведении электролиза мощность IU больше теоретически необходимой IE . Таким образом, КПД при работе электрохимических систем меньше 100 %.

Разность между U и E складывается из омического падения напряжения внутри электрохимической ячейки (между катодом и анодом) $E_{\text{ом}} = IR_{\text{цепи}}$ ($R_{\text{цепи}}$ — внутреннее сопротивление цепи), поляризации катода ΔE_K и поляризации анода ΔE_A . Поэтому если цепь работает как электролизер, то $U = E + E_{\text{ом}} + |\Delta E_K| + |\Delta E_A|$ и

$$\text{КПД} = \frac{E}{E + E_{\text{ом}} + |\Delta E_K| + |\Delta E_A|} \cdot 100\%. \quad (8.1.1)$$

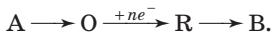
С другой стороны, в случае цепи, работающей как химический источник тока, $U = E - |\Delta E_K| - |\Delta E_A| - E_{\text{ом}}$ и

$$\text{КПД} = \frac{E - E_{\text{ом}} - |\Delta E_K| - |\Delta E_A|}{E} \cdot 100\%. \quad (8.1.2)$$

Поляризация каждого из электродов представляет собой вызванное прохождением электрического тока изменение гальванического потенциала на границе электрод/раствор по сравнению с его равновесным значением. Электрический ток, в свою очередь, связан с протеканием электродного процесса (фарадеевский ток) и с заряжением двойного слоя (ток заряжения). Если свойства поверхности 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 (вольтамперной) характеристикой (кривой)*. 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 [см. уравнения (8.1.1) и (8.1.2)].

В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей в объеме 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 происходит собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом электронов или ионов через границу раздела фаз (*стадия переноса заряда*), 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 А в вещество О называется *предшествующей химической реакцией*, а стадия превращения Р в В — *следующей 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, поэтому необходимо учитывать стадию вхождения реагирующей частицы в двойной электрический слой.

Если какой-либо процесс состоит из ряда последовательных стадий, то в стационарных условиях при заданной действующей силе y (т. е. при фиксированном отклонении от равновесия) для общей скорости процесса v справедливо соотношение

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}, \quad (8.1.3)$$

где v_k — скорость k -й стадии при том же самом значении y .

Это означает, что $v_k = v$, когда все другие стадии либо отсутствуют, либо протекают бесконечно быстро. Величины y и v удобно считать положительными и безразмерными, т. е. относить их к определенным заданным значениям скорости и действующей силы. В этом случае соотношение (8.1.3) будет справедливо для любого стационарного процесса, состоящего из ряда последовательных стадий. Так, например, для сообщающихся сосудов А и Б, соединенных рядом цилиндрических трубочек разного диаметра (рис. 8.1), величина y пропорциональна перепаду давления Δp , а скорость v — количеству жидкости, перетекающей в единицу времени из сосуда А в сосуд Б. С другой стороны, для электрохимической реакции, происходящей на одном из электродов, действующей силой является абсолютная величина поляризации, которую удобно отнести к величине RT/F , т. е. $y = |\Delta E| \cdot F/RT$, а скорость v можно определить плотностью фарадеевского тока, отнесенной к некому постоянному значению i , характерному для данного электродного процесса.

Из условия непрерывности потока следует, что в гидродинамической системе, изображенной на рис. 8.1, количество жидкости, протекающей в единицу времени через каждую из трубочек, одинаково и равно v , хотя $v \neq v_k$. Различие между v и v_k компенсируется тем, что перепад давления на каждой из трубочек Δp_k оказывается меньше, чем суммарное значение Δp . Таким образом, $v_k = a_k \Delta p$, а

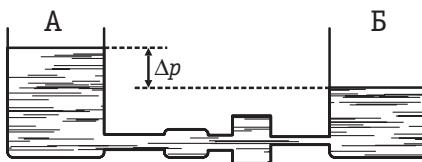


Рис. 8.1. Гидродинамическая модель многостадийной электрохимической реакции

$v = a_k \Delta p_k$, причем a_k — константа, определяемая пропускной способностью k -й трубочки. Аналогичным образом в электрохимической системе в стационарных условиях все последовательные стадии протекают с одинаковой скоростью, хотя плотности тока, отвечающие этим стадиям при заданной поляризации ΔE , различны. Следовательно, и здесь можно говорить о том, что общая поляризация электрода состоит из поляризаций отдельных стадий, которые, естественно, меньше, чем ΔE .

Казалось бы, что во всех случаях

$$y = \sum_k y_k, \quad (8.1.4)$$

где y_k — мера отклонения от равновесия, которая характерна для k -й стадии, протекающей со скоростью v .

Покажем, однако, что соотношение (8.1.4) справедливо лишь в условиях, когда для каждой из стадий скорость прямо пропорциональна действующей силе, т.е.

$$v_k = a_k y, \quad (8.1.5)$$

где a_k — константа, характерная для k -й стадии.

Соотношение (8.1.5) справедливо, например, для гидродинамической системы, изображенной на рис. 8.1, в условиях ламинарного течения, поскольку это соотношение непосредственно вытекает из закона Пуазейля. Из уравнений (8.1.3) и (8.1.5) следует:

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{a_k y} = \frac{1}{y} \sum_k \frac{1}{a_k}, \quad (8.1.6)$$

откуда

$$y = v \sum_k \frac{1}{a_k} = \sum_k \frac{v}{a_k}, \quad (8.1.7)$$

что при $y_k = v / a_k$ совпадает с формулой (8.1.4).

Если же хотя бы для одной стадии будет нарушено соотношение (8.1.5), то формула (8.1.4) оказывается неправильной. Так, например, если для двухстадийного процесса

$$v_1 = a_1 y; \quad v_2 = a_2 y^2, \quad (8.1.8)$$

то, согласно уравнению (8.1.3),

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{a_1 y} + \frac{1}{a_2 y^2}. \quad (8.1.9)$$

Решая уравнение (8.1.9) относительно y и учитывая только положительное решение (так как, по оговоренному выше условию, $y > 0$), находим:

$$y = \frac{v}{2a_1} + \sqrt{\frac{v^2}{4a_1^2} + \frac{v}{a_2}} = \frac{y_1}{2} + \sqrt{\frac{y_1^2}{4} + y_2^2}, \quad (8.1.10)$$

где $y_1 = \frac{v}{a_1}$ и $y_2 = \sqrt{\frac{v}{a_2}}$ [см. уравнения (8.1.8)].

Из уравнения (8.1.10) следует, что при любых конечных положительных значениях y_1 и y_2 величина $y < (y_1 + y_2)$, а следовательно, соотношение (8.1.4) не соблюдается.

В электрохимических системах зависимости v от y , как правило, нелинейны.

Лишь в области очень малых отклонений от равновесия, когда $|\Delta E| \ll RT / F \approx 0,025$ В, токи отдельных стадий пропорциональны поляризации, а общую поляризацию ΔE можно представить в виде суммы поляризаций отдельных стадий.

Если скорость одной из стадий многостадийного процесса значительно меньше скорости всех остальных стадий, то такая стадия называется *лимитирующей*, поскольку, как следует из формулы (8.1.3), при $v_{\lim} \ll v_k$ $v \approx v_{\lim}$. Одновременно при этом $y_{\lim} \gg y_k$ и $y \approx y_{\lim}$. Этот вывод применим и для электродных процессов: если $i_{\lim} \ll i_k$, то $i \approx i_{\lim}$, а общая поляризация практически равна поляризации лимитирующей стадии.

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. 7.3), позволяющую определить изменение отдельного гальванического потенциала, а скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток. После определения лимитирующей стадии, соответствующим образом изменения 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 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.

8.2. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса

Перенос реагирующих веществ в условиях электрохимической реакции может осуществляться по трем механизмам.

Первый (основной) механизм — *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 кинетики, в котором рассматриваются закономерности стадии массопереноса, называют также *диффузионной кинетикой*.

Прилегающая к электроду область раствора, в которой происходит изменение концентрации раствора, но сохраняется условие электронейтральности, называется *диффузионным слоем*. Этот слой нужно отличать от диффузного слоя (диффузной части двойного электрического слоя), который располагается ближе к электроду и в котором суммарные заряды катионов и анионов отличаются не только по знаку, но и по абсолютной величине (см. раздел 7.12). Обычно толщина диффузионного слоя на порядок и более превышает толщину диффузной части двойного электрического слоя, а потому при решении задач массопереноса полагают, что в первом приближении начало диффузионного слоя соответствует координате $x = 0$ (ось x направлена вдоль нормали к поверхности электрода). Это допущение эквивалентно тому, что временем прохождения реагирующей частицы через двойной электрический слой можно пренебречь по сравнению с временем ее прохождения через диффузионный слой.

Второй механизм массопереноса — *миграция* — связан с перемещением заряженных частиц под действием электрического поля, которое возникает в диффузионном слое при прохождении

через него электрического тока. Формально можно было бы говорить об омическом падении потенциала в диффузионном слое. Однако, как будет показано в разделе 8.3, такая трактовка в общем случае ошибочна. Тем не менее, создавая избыток постороннего индифферентного электролита (фона), можно 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 разогревания 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.

Роль размешивания проявляется в том, что оно вызывает уменьшение толщины диффузионного слоя и тем самым увеличивает градиент концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции у поверхности электрода. В свою очередь, увеличение $\text{grad } c_k$ в соответствии с уравнением (4.2.3) приводит к ускорению процессов диффузии.

В основе решения задач диффузионной кинетики лежит система дифференциальных уравнений вида

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_k^{(\Sigma)}, \quad (8.2.1)$$

где индекс k относится ко всем частицам, участвующим в электрохимической реакции (реагентам и продуктам), а величина

$$\vec{j}_k^{(\Sigma)} = \vec{j}_k^{(D)} + \vec{j}_k^{(M)} + \vec{j}_k^{(K)} \quad (8.2.2)$$

представляет собой суммарный поток диффузии, миграции и конвекции соответствующего компонента. Физический смысл уравнения (8.2.1) отражает закон сохранения вещества, записанный в дифференциальной форме.

Таким образом, с учетом всех видов массопереноса, предполагая независимость коэффициента диффузии реагирующей час-

тицы от концентрации раствора, можно записать следующее выражение для концентрационного распределения реагирующих частиц k вблизи поверхности электрода:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \nabla^2 c_k + D_k \frac{z_k F}{RT} \operatorname{div}(c_k \cdot \operatorname{grad} \phi) - \vec{v} \cdot \operatorname{grad} c_k, \quad (8.2.1a)$$

где \vec{v} — скорость движения жидкости, а $\operatorname{div} \vec{v} = 0$, если эта жидкость является несжимаемой.

Для решения системы уравнений (8.2.1) нужно задать соответствующий набор начальных и граничных условий, которые в реальной системе определяются условиями проведения эксперимента. Результатом решения является функциональная зависимость концентрации каждой из реагирующих частиц от времени и координат: $c_k(t, x, y, z)$. Зная эти зависимости, можно рассчитать суммарный поток всех веществ через единичную площадку, совпадающую с поверхностью электрода, — $\vec{j}_k^{(\Sigma)s}$. А если стадия массопереноса является лимитирующей, то в соответствии с законом Фарадея

$$i = \pm nF \vec{j}_k^{(\Sigma)s}, \quad (8.2.3)$$

где выбор знака определяется тем, какой ток (катодный или анодный) мы считаем положительным. Если положительным считать катодный ток, то в уравнении (8.2.3) применительно к реакциям типа



веществу O соответствует знак «минус», а веществу R — «плюс».

Наконец, в условиях лимитирующей стадии массопереноса само электродное равновесие, а также равновесное распределение ионов в пределах двойного электрического слоя не нарушаются. Это означает, что для реагирующих веществ и продуктов реакции у поверхности электрода должно выполняться соотношение (6.1.11). Так, например, для реакции (8.2.A), несмотря на протекание электродного процесса с лимитирующей стадией массопереноса, можно записать:

$$\bar{\mu}_O^s + n\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_R^s, \quad (8.2.4)$$

где индекс s означает нахождение компонентов O и R у поверхности электрода (на границе диффузионного слоя и диффузной части двойного слоя).

Заменяя активности a_O^s и a_R^s на соответствующие концентрации c_O^s и c_R^s , как это обычно делают в диффузионной кинетике, из уравнения (8.2.4) получаем уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0^s}{c_R^s}. \quad (8.2.5)$$

Именно отличие концентраций c^s от их объемных значений c^0 вызывает сдвиг потенциала электрода от его равновесного значения E_p . Поэтому поляризацию $\Delta E = E - E_p$ в условиях лимитирующей стадии массопереноса называют *концентрационной поляризацией*. Отклонение от равновесия в этих системах локализуется в пределах диффузионного слоя.

Предположим, что созданием специальных условий электролиза устранены миграция и конвекция, а диффузия реагирующих веществ и продуктов происходит только вдоль координаты x , т. е. вдоль нормали к поверхности электрода. В этих условиях уравнения (8.2.1) и (8.2.3) переходят соответственно в уравнения, отражающие законы диффузии Фика¹:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2}; \quad (8.2.6)$$

$$i = \pm nFD_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (8.2.7)$$

Применим эти уравнения к реакции (8.2.А), протекающей в стационарных условиях. Условие стационарности означает, что $\frac{dc_k}{dt} = 0$. При этом частные производные по x переходят в полные производные, а из уравнения (8.2.6) следует, что $\frac{d^2 c_k}{dx^2} = 0$, а потому

$$\frac{dc_k}{dx} = \text{const} = \frac{c_k^0 - c_k^s}{\delta_k}, \quad (8.2.8)$$

где δ_k — толщина диффузионного слоя².

На основе уравнений (8.2.7) и (8.2.8) для реакции (8.2.А) получаем два соотношения:

$$i = nFD_0 \frac{c_0^0 - c_0^s}{\delta_0}; \quad (8.2.9)$$

$$i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R}. \quad (8.2.10)$$

¹ Уравнение (8.2.6) описывает 2-й закон Фика, а уравнение (8.2.7) представляет собой сочетание 1-го закона Фика с законом Фарадея.

² Величины δ_0 и δ_R могут не совпадать, например в случае разряда катионов металла (вещество О) на ртутном электроде, когда R — это атомы металла, дифундирующие в объем ртутного электрода.

Из уравнения (8.2.9) следует, что положительный катодный ток может расти лишь до некоторого предела (*пределенный диффузионный ток*)

$$i_d^{(O)} = nFD_0 \frac{c_0^0}{\delta_0}, \quad (8.2.11)$$

когда c_0^s обращается в нуль. С другой стороны, из уравнения (8.2.10) следует, что рост отрицательного анодного тока ограничен пределом $i = -i_d^{(R)}$, где

$$i_d^{(R)} = nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}, \quad (8.2.12)$$

когда в ходе протекания реакции (8.2.A) справа налево c_R^s обращается в нуль.

Из уравнений (8.2.9)–(8.2.12) можно выразить приповерхностные концентрации c_0^s и c_R^s :

$$c_0^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_0}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R}, \quad (8.2.13)$$

где $b_0 = nFD_0 / \delta_0$ и $b_R = nFD_R / \delta_R$.

Подстановка выражений (8.2.13) в уравнение (8.2.5) дает:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}, \quad (8.2.14)$$

где величина

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_R}{b_0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_0}{D_0 \delta_R} \quad (8.2.15)$$

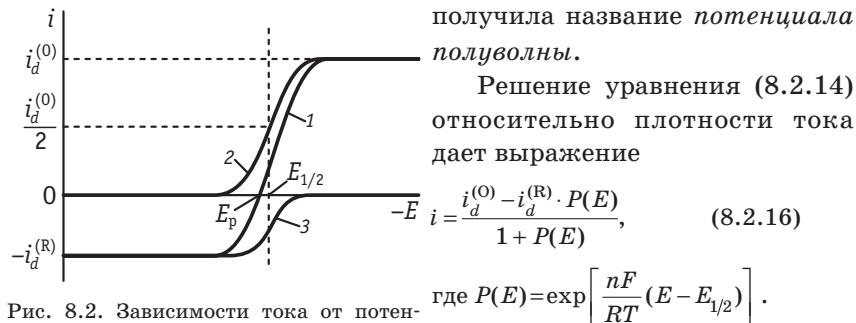


Рис. 8.2. Зависимости тока от потенциала:

1 — для разряда ионов металла на соответствующей амальгаме; 2 — для разряда ионов металла на чистой ртути; 3 — для анодного растворения амальгамы в растворе фонового электролита

Зависимость i от E , соответствующая уравнению (8.2.16), приведена на рис. 8.2. Как видно из рисунка, эта зависимость

имеет форму волны, а потенциал, отвечающий половине высоты волны, равен $E_{1/2}$.

Из уравнения (8.2.14) следует, что равновесный потенциал E_p , отвечающий $i = 0$, можно представить в виде

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)}}{i_d^{(R)}}. \quad (8.2.17)$$

Выразив отсюда потенциал полуволны $E_{1/2}$ и подставив его в уравнение (8.2.14), для катодного перенапряжения диффузии, равного отрицательной концентрационной поляризации, $\eta_D = \Delta E = E_p - E$, получим следующее уравнение:

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right). \quad (8.2.18)$$

Если продукт реакции R не диффундирует в объем раствора или жидкого электрода, а остается на поверхности, например в виде металлического осадка, то в правой части выражения (8.2.18) можно опустить первое слагаемое:

$$\eta_D = -\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right), \quad (8.2.19)$$

и, следовательно, получить

$$i = i_d^{(O)} \left[1 - \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta E \right) \right]. \quad (8.2.20)$$

В этом случае зависимость тока от поляризации имеет вид, представленный на рис. 8.3. При малых отклонениях от равновесия, когда $i \ll i_d^{(O)}$ и $i \ll i_d^{(R)}$, из уравнения (8.2.18) вытекает прямо пропорциональная зависимость перенапряжения от плотности тока:

$$\eta_D \approx \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_d^{(O)}} + \frac{1}{i_d^{(R)}} \right) i. \quad (8.2.21)$$

Условия, положенные в основу полученного выше решения диффузационной задачи, вообще

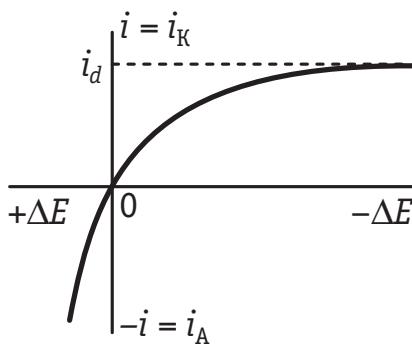


Рис. 8.3. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одноименном металле

говоря, в реальных системах обычно не выполняются. Тем не менее выведенные уравнения (8.2.16) или (8.2.20) оказываются справедливыми для многих, в том числе практически важных, случаев ограничения скорости электродных процессов диффузией (если только в эти уравнения подставить соответствующие реальным системам выражения для предельных диффузионных токов $i_d^{(O)}$ и $i_d^{(R)}$). Так, например, уравнения (8.2.16) и (8.2.20) справедливы для стационарной диффузии в сочетании с механизмом миграции и для стационарной конвективной диффузии. Они выполняются также и для нестационарной диффузии к электродам разного типа (плоские, в форме неподвижной или расширяющейся сфер) при различных $E = \text{const}$, но при условии, что толщина диффузионного слоя на этих электродах значительно меньше их геометрических размеров. Нарушение последнего условия определяет характерный размер (в отсутствие конвекции — обычно порядка 10 мкм), при котором диффузия в приэлектродном слое перестает подчиняться рассмотренным выше закономерностям. Электроды таких (границного и меньших) размеров называют *микроэлектродами* (см. раздел 8.8).

8.3. Роль миграции в процессах массопереноса и падение потенциала в диффузионном слое

Мы ограничимся здесь рассмотрением стационарных процессов без размешивания, когда изменение концентрации происходит только вдоль координаты x , т. е. вдоль нормали к поверхности электрода. В этих условиях суммарный поток диффузии и миграции компонента k , как следует из раздела 4.2, описывается уравнением Нернста — Планка:

$$j_k = -D_k \left(\frac{dc_k}{dx} + z_k c_k \frac{d\psi}{dx} \right), \quad (8.3.1)$$

где c_k — концентрация компонента k в данной точке x диффузионного слоя, z_k — его зарядовое число с учетом знака, а $\psi = \phi F / RT$ — безразмерный потенциал в пределах диффузионного слоя на расстоянии x от поверхности электрода.

Для электрохимически активных компонентов r в растворе, которые непосредственно участвуют в электрохимической реакции (реагирующие вещества, а также продукты, которые отводятся в объем раствора), из уравнений (8.2.3) и (8.3.1) следует:

$$i = \pm n_r F D_r \left(\frac{dc_r}{dx} + z_r c_r \frac{d\psi}{dx} \right). \quad (8.3.2)$$

Здесь, как и в разделе 8.2, знак «плюс» соответствует реагентам катодного процесса, а знак «минус» — продуктам¹. Величина n_r — это число электронов², которое в уравнении электрохимической реакции приходится на одну частицу компонента r .

Для электрохимически неактивных ионов l , которые находятся в пределах диффузионного слоя, но в электрохимическом процессе не участвуют, из уравнения (8.3.1) следует:

$$\frac{dc_l}{dx} + z_l c_l \frac{d\psi}{dx} = 0. \quad (8.3.3)$$

Уравнение (8.3.3) означает, что в стационарных условиях каждый электрохимически неактивный ион в диффузионном слое находится в состоянии равновесия: градиент химического потенциала компенсируется градиентом электрического потенциала, так что $d\bar{\mu}_l / dx = 0$ и, следовательно, в пределах диффузионного слоя $\bar{\mu}_l = \text{const}$.

Набор уравнений (8.3.2) для всех электрохимически активных компонентов, дополненный набором уравнений (8.3.3) для всех электрохимически неактивных ионов, в сочетании с уравнением электронейтральности для всех заряженных частиц

$$\sum_k (z_k c_k) = 0 \quad (8.3.4)$$

образует систему дифференциальных уравнений, решение которой позволяет найти распределение в диффузионном слое как электрического потенциала ϕ , так и концентрации всех компонентов исследуемой системы. Этот способ учета миграционных эффектов в стадии массопереноса мы проиллюстрируем теперь на нескольких конкретных примерах.

1. Разряд катионов Ag^+ на серебряном электроде в бинарном растворе AgNO_3 :



Пусть индекс 1 соответствует катионам Ag^+ , а индекс 2 — анионам NO_3^- . Тогда $z_1 = 1$; $z_2 = -1$; $n_1 = 1$. Система уравнений имеет вид:

¹ Для анодного процесса реагентам соответствует знак «минус», а продуктам — «плюс».

² Величина n_r не обязательно должна быть целочисленной.

$$\left. \begin{aligned} i &= FD_1 \left(\frac{dc_1}{dx} + c_1 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ \frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\psi}{dx} &= 0 \\ c_1 - c_2 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (8.3.5)$$

Решение системы (8.3.5) с граничными условиями $c(0) = c^s$; $c(\delta) = c^0$; $\psi(\delta) = 0$ не представляет затруднений и приводит к следующим результатам. Зависимости концентраций анионов и катионов ($c_1 = c_2 = c$) от x являются линейными:

$$c(x) = c^s + (c^0 - c^s) \frac{x}{\delta}, \quad (8.3.6)$$

а в области предельного тока, где $c^s = 0$, $c(x) = c^0 x / \delta$. Общий ток, обусловленный диффузией и миграцией, выражается формулой

$$i = \frac{2FD_1}{\delta} (c^0 - c^s) = 2i_d, \quad (8.3.7)$$

откуда следует, что он ровно в два раза больше, чем ток i_d , обусловленный только одной диффузией.

При условии, что $\phi(\delta) = 0$, зависимость от x потенциала в пределах диффузационного слоя описывается уравнением

$$\phi(x) = \frac{RT}{F} \ln \frac{c(x)}{c^0} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c^s + (c^0 - c^s) \frac{x}{\delta}}{c^0} \right]. \quad (8.3.8)$$

Отсюда следует, что скачок потенциала в диффузационном слое, отсчитанный от объема раствора (т. е. от $x = \delta$), равен:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c^s}{c^0} = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (8.3.9)$$

Как видно из сравнения этой формулы с уравнением (8.2.19), в случае бинарного раствора AgNO_3 падение потенциала в диффузационном слое при протекании реакции (8.3.А) совпадает с величиной концентрационной поляризации. Следовательно, учет эффекта миграции в этой системе приводит к двукратному увеличению не только плотности тока, но и общего смещения потенциала катода, равного $\Delta E + \Delta\phi$.

Обычно полагают, что скачок потенциала в диффузационном слое складывается из омического падения потенциала $\Delta\phi_{\text{ом}}$ и диффузационного потенциала $\Delta\phi_{\text{диф}}$, который можно рассчитать по формуле (4.2.22). С введенными здесь обозначениями эта формула принимает вид

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_2 - D_1}{D_2 + D_1} \frac{RT}{F} \ln \frac{c^s}{c^0}. \quad (8.3.10)$$

В рамках такой трактовки при $D_1 = D_2$ $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = 0$, а потому $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{ом}}$. Однако, как следует из уравнения (8.3.9), характерная для омического падения потенциала пропорциональность между $\Delta\varphi$ и i получается лишь приближенно, когда $i \ll i_d$:

$$\Delta\varphi \approx -\frac{RT}{F} \frac{i}{i_d}. \quad (8.3.11)$$

2. Разряд ионов Ag^+ на серебряном электроде из смешанного раствора $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$. Уравнение реакции (8.3.A) остается без изменений, но в диффузионном слое кроме ионов Ag^+ (индекс 1) и NO_3^- (индекс 2) появляются еще электрохимически неактивные ионы K^+ , которые мы обозначим индексом 3 ($z_3 = 1$). Система уравнений в этом случае принимает вид:

$$\left. \begin{array}{l} i = FD_1 \left(\frac{dc_1}{dx} + c_1 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ \frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\psi}{dx} = 0 \\ \frac{dc_3}{dx} + c_3 \frac{d\psi}{dx} = 0 \\ c_1 - c_2 + c_3 = 0 \end{array} \right\}. \quad (8.3.12)$$

Решение этой системы уравнений было впервые получено А. Эйкеном в 1907 г. Основной результат решения состоит в том, что отношение тока i с учетом миграции к чисто диффузионному току i_d выражается формулой

$$\frac{i}{i_d} = \frac{2}{k} (1 - \sqrt{1 - k}), \quad (8.3.13)$$

а скачок потенциала в диффузионном слое в области предельного тока диффузии равен

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln(1 - k), \quad (8.3.14)$$

где $k = c_1^0 / c_2^0$.

Как следует из этих формул, в частном случае бинарного раствора AgNO_3 величина $k = 1$, $i/i_d = 2$, а $\Delta\varphi \rightarrow \infty$ [см. также формулы (8.3.7) и (8.3.9)]. С другой стороны, при избытке фонового электролита (KNO_3) $k \ll 1$, $\sqrt{1-k} \approx 1-k/2$ и, согласно формуле (8.3.13), $i/i_d \approx 1$. Одновременно, согласно формуле (8.3.14), при $k \ll 1$ $\Delta\varphi \approx 0$. Таким образом, использование избытка фонового электролита позволяет устранить эффект миграции. Рассчитан-

Таблица 8.1. Влияние электролита фона на увеличение тока за счет миграции (i / i_{Δ}) и на падение потенциала в диффузионном слое ($\Delta\phi$) при $i \rightarrow i_d$

$\frac{c_{\text{KNO}_3}}{c_{\text{AgNO}_3}}$	1	2	10	100
k	0,5	1/3	1/11	1/101
i / i_{Δ}	1,17	1,10	1,024	1,0025
$\Delta\phi, \text{ мВ}$	-8,9	-5,2	-1,2	-0,13

ные по формулам (8.3.13) и (8.3.14) величины i / i_{Δ} и $\Delta\phi$ (при 25 °C) для различных соотношений концентраций KNO_3 и AgNO_3 приведены в табл. 8.1.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Как следует из формул (8.3.13) и (8.3.14), миграционная составляющая тока и падение потенциала в диффузионном слое не зависят от природы электрохимически неактивных ионов. В то же время замена KNO_3 на LiNO_3 в качестве электролита фона приведет к существенному уменьшению удельной электропроводности раствора и, следовательно, к росту $\Delta\phi_{\text{ом}}$ при $i = \text{const}$. Таким образом, скачок потенциала в диффузионном слое нельзя отождествлять с омическим скачком потенциала.

3. Электрохимическое восстановление аниона пероксодисульфата в растворе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Присвоив индексы 1, 2 и 3 соответственно ионам $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^{2-} и K^+ , получаем следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} i &= 2FD_1 \left(\frac{dc_1}{dx} - 2c_1 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ i &= -FD_2 \left(\frac{dc_2}{dx} - 2c_2 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ \frac{dc_3}{dx} + c_3 \frac{d\psi}{dx} &= 0 \\ c_3 - 2c_1 - 2c_2 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (8.3.15)$$

Решение этой системы уравнений (А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович) показывает, что

$$\frac{i}{i_{\Delta}} = \frac{3[(2\Delta)^{1/3} - 1]}{2\Delta - 1}, \quad (8.3.16)$$

а падение потенциала в диффузионном слое в области предельного тока

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{3F} \ln 2\Delta, \quad (8.3.17)$$

где $\Delta = D_1 / D_2$.

При 25°C , когда $\Delta = 1,07$, согласно формулам (8.3.16) и (8.3.17) получаем: $i/i_\text{d} \approx 0,76$ и $\Delta\varphi \approx -6,5$ мВ.

Как следует из формул (8.3.16) и (8.3.17), природа катионов никак не отражается на величинах i/i_d и $\Delta\varphi$, хотя при замене K^+ на Li^+ электропроводность раствора существенно уменьшается и при $i = \text{const}$ величина $\Delta\varphi_{\text{ом}}$ должна возрасти.

4. Электроокисление катионов Mn^{2+} до MnO_2 в растворе MnSO_4 :



Присвоив индексы 1, 2 и 3 соответственно ионам Mn^{2+} , H_3O^+ и SO_4^{2-} , получаем следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{array}{l} i = -2FD_1 \left(\frac{dc_1}{dx} + 2c_1 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ i = \frac{1}{2} FD_2 \left(\frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d\psi}{dx} \right) \\ \frac{dc_3}{dx} - 2c_3 \frac{d\psi}{dx} = 0 \\ 2c_1 + c_2 - 2c_3 = 0 \end{array} \right\} \quad (8.3.18)$$

Ее решение (Б. Б. Дамаскин, Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе) показывает, что в данном случае, вопреки вытекающему из допущения $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{ом}} > 0$ замедлению массопереноса катионов к аноду, эффект миграции приводит, наоборот, к ускорению реакции (8.3.B). В самом деле,

$$\frac{i}{i_\text{d}} = \frac{2\Delta}{\Delta-4} \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{8}{3\Delta} \right)^{\frac{2(\Delta-2)}{3\Delta-8}} \right], \quad (8.3.19)$$

а падение потенциала в диффузионном слое в области предельного тока равно

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \frac{\Delta-2}{3\Delta-8} \ln \frac{8}{3\Delta}, \quad (8.3.20)$$

где, в отличие от примера 3, $\Delta = D_2 / D_1$.

Из-за очень высокой подвижности ионов H_3O^+ (см. раздел 4.7) отношение $\Delta = 13,08$. При этом значении Δ формулы (8.3.19) и (8.3.20) соответственно дают $i/i_\text{d} \approx 1,48$ и $\Delta\varphi \approx -14,5$ мВ. Отрица-

тельное значение $\Delta\phi$ можно объяснить тем, что возникающие в ходе реакции (8.3.В) ионы гидроксония перемещаются в сторону раствора значительно быстрее, чем катионы Mn^{2+} в сторону электрода. Отрицательное значение $\Delta\phi$, естественно, приводит к ускорению процесса массопереноса разряжающихся катионов Mn^{2+} .

В то же время если бы падение потенциала в диффузационном слое определялось величиной $\Delta\phi_{\text{ом}}$, то эффект миграции должен был бы тормозить протекание реакции (8.3.В), поскольку в ходе анодного процесса $\Delta\phi_{\text{ом}} > 0$. Экспериментальное исследование реакции (8.3.В) проводилось на вращающемся дисковом электроде. В этих условиях диффузионно-миграционные токи пропорциональны не D_k , а $D_k^{2/3}$ (см. раздел 8.4), а коэффициент $\Delta = (D_2 / D_1)^{2/3} = 5,55$. При этом значении Δ формула (8.3.19) дает отношение $i / i_{\text{д}} \approx 1,28$, что удовлетворительно согласуется с опытной величиной 1,32. Описанный выше подход к трактовке миграции в диффузионной кинетике был детально разработан в 1970-х годах в работах Ю. Я. Гуревича и Ю. И. Харкаца.

Следует указать, что уравнение электронейтральности в растворе электролита (8.3.4) всегда выполняется с некоторым приближением, поскольку из-за конечного размера ионов места расположения электрических центров катионов и анионов никогда не совпадают. Поэтому при строгом рассмотрении роли миграции в процессах массопереноса систему уравнений Нернста — Планка следует дополнять не уравнением электронейтральности (8.3.4), а уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon_0\epsilon} \sum_k z_k c_k. \quad (8.3.21)$$

При $\epsilon = 78,3$ (водный раствор при 25°C) коэффициент $F / \epsilon_0\epsilon = 1,39 \cdot 10^{16} \text{ В}\cdot\text{см}/\text{экв}$. Столь большая величина этого коэффициента приводит к тому, что те разности потенциалов, которые возникают в диффузионном слое при прохождении электрического тока, в обычных условиях создаются совершенно ничтожной разностью концентраций катионов и анионов. Во многих случаях это оправдывает допущение о локальной электронейтральности при решении миграционных задач. Как было показано К. Олдхемом и А. Бондом, это допущение можно использовать, если радиус кривизны электрода (или его линейные размеры) много больше толщины ионной атмосферы в теории Дебая — Хюккеля. Однако при нарушении этого условия, т. е. в очень разбавленных растворах на так называемых ультрамикроэлектродах (см. раздел 8.8), при решении миграционных задач

систему из нескольких уравнений Нернста — Планка необходимо дополнять уравнением (8.3.21), а не уравнением локальной электронейтральности (8.3.4). Решить получающуюся систему дифференциальных уравнений можно лишь численными методами. Отметим, что использование численных методов необходимо и для решения миграционных задач в условиях нестационарной диффузии.

8.4. Конвективная диффузия и метод вращающегося дискового электрода

Как уже было отмечено выше, размешивание раствора ускоряет процесс массопереноса реагентов и продуктов реакции за счет того, что уменьшается толщина диффузионного слоя и, соответственно, возрастают градиенты концентрации этих веществ у поверхности электрода и их потоки диффузии. Если бы при этом диффузия происходила в примыкающем к электроду неподвижном слое раствора, то решение задачи массопереноса ничем не отличалось бы от рассмотренного в разделе 8.2. Именно такая трактовка конвективной диффузии была предложена В. Нернстом в 1904 г. В действительности, однако, в условиях размешивания диффузия реагентов к электроду и продуктов реакции от электрода происходит в движущихся слоях, причем при приближении к электроду скорость движения раствора относительно поверхности уменьшается. Это обстоятельство сильно усложняет решение задач конвективной диффузии.

Задача существенно упрощается при использовании *вращающегося дискового электрода*. Рабочей частью вращающегося дискового электрода (рис. 8.4) служит металлический диск, вмонтированный в изолирующую оболочку. Оболочка вместе с диском приводится во вращение при помощи электромотора, причем вращение происходит вокруг вертикальной оси, проходящей строго через центр диска. Диск через металлический токоотвод поляризуется от внешнего источника тока.

При вращении электрода жидкость, соприкасающаяся с центром диска, от-

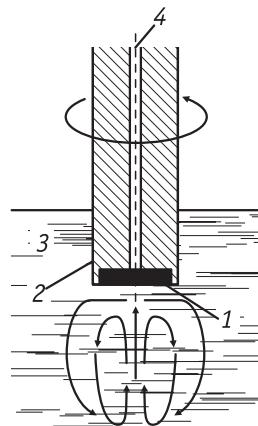


Рис. 8.4. Схема вращающегося дискового электрода:

1 — металлический диск; 2 — изолирующая оболочка электрода; 3 — раствор; 4 — токоотвод

брасывается 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 δ_{tr} (слой Прандтля), в котором происходит монотонное изменение скорости движения жидкости относительно поверхности электрода. Чем ближе к поверхности электрода, 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 $c_k(x)$, получающаяся в результате решения дифференциального уравнения (8.2.1а), не может быть представлена в аналитическом виде и обычно записывается в форме быстро сходящегося ряда. Если продифференцировать эту функцию, а затем частное значение производной $(dc_k / \partial x)_{x=0}$ подставить в уравнение (8.2.7), то получается формула Левича (1943 г.):

$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}(c_k^0 - c_k^s), \quad (8.4.1)$$

где ω — угловая скорость вращения электрода; v — кинематическая вязкость раствора; коэффициент 0,62 соответствует размерностям $[i] = A/m^2$; $[D_k] = [v] = m^2/c$; $[c_k] = \text{моль}/m^3$ и $[\omega] = \text{рад}/\text{с}$.

Уравнение (8.4.1) справедливо при избытке фонового электролита, когда можно пренебречь миграцией. Учет миграционных эффектов возможен с использованием формул, рассмотренных в разделе 8.3. Точность уравнения (8.4.1) составляет ~3 %, но из-за наличия краевых эффектов, которые завышают измеряемые токи, согласие формулы (8.4.1) с экспериментальными данными оказывается даже лучше (~1 %).

При больших катодных поляризациях, когда $c_k^s \rightarrow 0$, ток достигает своего предельного значения:

$$i_d = 0,62nFD_k^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c_k^0. \quad (8.4.2)$$

Уравнения (8.4.1) и (8.4.2) можно использовать для выражения приповерхностных концентраций окисленной и восстановленной форм c_O^s и c_R^s в случае протекания на электроде реакции (8.2.А). Подставляя эти выражения в уравнение Нернста (8.2.5), для зависимости тока от потенциала снова получаем уравнение (8.2.16), а в случае, когда вещество R остается на электроде в виде осадка, — уравнение (8.2.20).

Таким образом, перемешивание электролита не нарушает формы поляризационной кривой в условиях лимитирующей ста-

дии массопереноса, но значительно повышает измеряемые токи и резко сокращает время установления стационарного состояния (от нескольких часов до долей секунды).

Благодаря возможности использования точного математического соотношения для плотности тока при обработке экспериментальных данных вращающийся дисковый электрод широко применяется для решения разнообразных 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_k) 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 (8.4.2) 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 переноса заряда или к замедленной гетерогенной химической реакции. В этих условиях по зависимости тока от ω можно установить порядок гетерогенной реакции p и ее предельную скорость $i_{\text{пп}}$ при заданном потенциале электрода. Действительно,

$$i_{\text{пп}} = k(c_k^0)^p, \quad (8.4.3)$$

а измеряемый ток

$$i = k(c_k^s)^p. \quad (8.4.4)$$

Разделив уравнение (8.4.3) на (8.4.4) и подставив вместо отношения c_k^s / c_k^0 величину $1 - i / i_d$, которая получается делением (8.4.1) на (8.4.2), найдем:

$$\frac{i}{i_{\text{пр}}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p, \quad (8.4.5)$$

где $a = 0,62nFD_k^{2/3}\sqrt{\omega}^{-1/6}c_k^0$.

Уравнение (8.4.5) можно переписать в логарифмической форме:

$$\lg i = \lg i_{\text{пр}} + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right). \quad (8.4.6)$$

Согласно уравнению (8.4.6), зависимость $\lg i$ от $\lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)$ пред-

ставляет собой прямую линию, наклон которой дает порядок реакции p , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg i_{\text{пр}}$. Как следует из уравнения (8.4.5), для реакции первого порядка величину $i_{\text{пр}}$ можно получить из отрезка, отсекаемого на оси ординат в координатах $1/i - 1/\sqrt{\omega}$ (А. Н. Фрумкин, Г. А. Тедорадзе).

В случае турбулентного режима размешивания, например при использовании необтекаемого электрода L-образной формы,

токи оказываются пропорциональными ω^n ($0,5 < n < 1,0$). В таком случае экспериментальные данные для реакции первого порядка, протекающей в области смешанной кинетики, можно представить в координатах $1/i - 1/\omega$ и оценить из такого построения величину $i_{\text{пр}}$.

В 1959 г. А. Н. Фрумкин и Л. Н. Некрасов предложили новый вариант вращающегося электрода — вращающийся дисковый электрод с кольцом (рис. 8.5). Одновременно В. Г. Левич и Ю. Б. Иванов построили первую теорию такого электрода. Электрически диск и кольцо независимы, так как разделены тонкой прокладкой из изолирующего материала, а механически они представляют собой единое целое и вращаются вокруг общей оси. Продукты реакции, образующиеся на диске, вместе с потоком жидкости проходят мимо кольца и могут быть зафиксированы на нем по токам восстановления или окисления. Если продукт реакции устойчив, то отношение тока

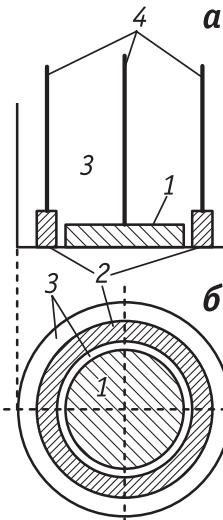


Рис. 8.5. Рабочая часть вращающегося дискового электрода с кольцом в разрезе (а) и с торца (б):

1 — диск; 2 — кольцо; 3 — тefлоновая оболочка; 4 — токоотводы

на кольце $I_{\text{к}}$ к току на диске $I_{\text{д}}$ дает некоторый коэффициент N , который определяется только радиусами диска и кольца (внутренним и внешним). Если же продукт реакции нестойкий, то отношение $I_{\text{к}} / I_{\text{д}} < N$, поскольку часть продукта за счет химических превращений оказывается электрохимически неактивной. Легко понять, что отношение $I_{\text{к}} / I_{\text{д}}$ тем меньше, чем больше константа нестойкости и чем меньше скорость вращения электрода. Полная количественная теория вращающегося дискового электрода с кольцом (В. Олбери, В. Ю. Филиновский) на основе экспериментальной зависимости $I_{\text{к}} / I_{\text{д}}$ от ω позволяет рассчитать константы нестойкости промежуточных продуктов и выявить их природу. Такая информация оказывается чрезвычайно важной при изучении кинетики и механизма сложных многостадийных электрохимических реакций.

8.5. Полярографический метод

В полярографическом методе применяется *ртутный капельный электрод* (рис. 8.6). 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 или измеряют в определенный момент жизни ртутной капли. Зависимость среднего тока \bar{I} от потенциала E называется *полярограммой*. Полярографический метод был

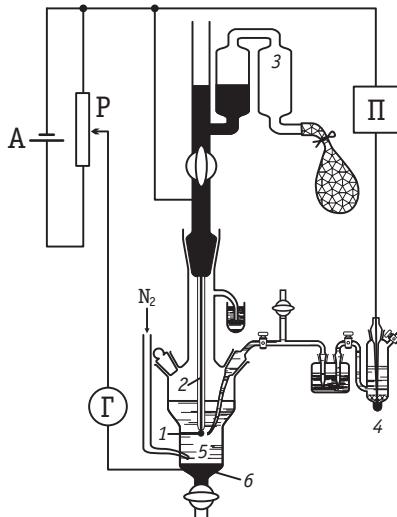


Рис. 8.6. Принципиальная схема полярографической установки:

А — аккумулятор; Р — делитель напряжения; П — потенциометр; Г — гальванометр; 1 — растущая ртутная капля; 2 — капилляр; 3 — система для регулирования высоты ртутного столба; 4 — электрод сравнения; 5 — раствор электролита; 6 — вспомогательный ртутный электрод

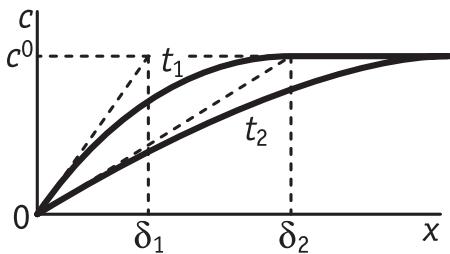


Рис. 8.7. Распределение концентрации реагирующего вещества c у поверхности электрода при постоянном потенциале для моментов t_1 и t_2 после начала электроизализа ($t_1 < t_2$); δ_1 и δ_2 — эффективные толщины диффузионных слоев

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$

приводит к выражению

$$c_k(x, t) = c_k^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{D_k t}}} \exp(-z^2) dz, \quad (8.5.1)$$

где z — вспомогательная переменная интегрирования.

Дифференцируя уравнение (8.5.1) по x и подставляя частное значение производной при $x = 0$ в уравнение (8.2.7), получаем:

$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}. \quad (8.5.2)$$

Сравнивая формулы (8.5.2) и (8.2.9) или (8.2.10), приходим к выводу о том, что выражение $\delta_{\text{эфф}} = \sqrt{\pi D_k t}$ в условиях нестационарной диффузии при $E = \text{const}$ играет роль эффективной толщины диффузионного слоя. Физический смысл величины $\delta_{\text{эфф}}$ можно проиллюстрировать при помощи рис. 8.7, на котором приведены рассчитанные по уравнению (8.5.1) зависимости $c_k(x, t)$ от x . Для электрода в форме неподвижной сферы радиуса r вместо уравнения (8.5.2) получается формула

$$i = \pm nFD_k \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_k t}} + \frac{1}{r} \right) (c_k^0 - c_k^s). \quad (8.5.3)$$

Как следует из этой формулы, если $r \approx 1$ мм, а $t \approx 5$ с, то $r \gg \delta_{\text{эфф}}$, и соотношение (8.5.2), полученное для плоского электрода, можно в первом приближении использовать для расчета плотности тока на сферическом электроде.

предложен в 1922 г. Я. Гейровским¹. В дальнейшем этот метод многократно видоизменялся и получил очень широкое распространение.

Рассмотрим основные соотношения полярографического метода. Решение уравнения (8.2.6), справедливого для большого плоского электрода, при наличии избытка фона и при следующих начальном и граничных условиях

¹ За открытие и развитие полярографического метода в 1959 г. Я. Гейровский был удостоен Нобелевской премии по химии.

Чтобы рассчитать поверхность растущей капли, записывают выражение для массы капли:

$$Q = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = mt, \quad (8.5.4)$$

где ρ — плотность ртути; m — скорость вытекания ртути из капилляра.

Из соотношения (8.5.4) следует, что радиус растущей сферы $r = \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$, а ее поверхность

$$s = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3}. \quad (8.5.5)$$

Из уравнений (8.5.2) и (8.5.5) можно получить выражение для тока, текущего на сферический электрод:

$$I = is = \pm 4\sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s). \quad (8.5.6)$$

Формула (8.5.6) 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, растягиваясь, движется на встречу фронту диффузии. Для получения правильного результата в формулу (8.5.6) нужно ввести дополнительный коэффициент, равный $\sqrt{7/3} \approx 1,525$ (Д. Илькович, 1934 г.). Таким образом, при 25°C , когда $\rho = 13,534 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, выражение для тока, текущего на ртутный капельный электрод, принимает вид

$$I = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s), \quad (8.5.7)$$

где коэффициент $7,34 \cdot 10^{-3}$ соответствует следующим размерностям: $[I] = \text{А}; [nF] = \text{Кл}/\text{моль}; [D_k] = \text{м}^2/\text{с}; [m] = \text{кг}/\text{с}; [t] = \text{с}$ и $[c_k] = \text{моль}/\text{м}^3$.

Чтобы определить средний ток за период капанья τ , воспользуемся уравнением

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{A}{\tau} \int_0^\tau t^{1/6} dt = \frac{6A}{7} \frac{\tau^{7/6}}{\tau} = \frac{6}{7} A \tau^{1/6}, \quad (8.5.8)$$

где константа A объединяет все величины, не зависящие от времени.

Таким образом,

$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s). \quad (8.5.9)$$

В соответствии с уравнением (8.5.9), ток \bar{I} можно связать с массопереносом как реагирующего вещества О (знак «плюс»), так и продукта реакции R (знак «минус»). При этом если $c_R = 0$, то

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_O^0 - c_O^s); \quad (8.5.10)$$

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_R^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_R^s. \quad (8.5.11)$$

Из уравнений (8.5.10) и (8.5.11) легко получается выражение для отношения c_O^s / c_R^s :

$$\frac{c_O^s}{c_R^s} = \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}, \quad (8.5.12)$$

где \bar{I}_d — средний предельный диффузионный ток, текущий на ртутный капельный электрод, равный

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0. \quad (8.5.13)$$

Подстановка выражения (8.5.12) в уравнение (8.2.5) дает

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}, \quad (8.5.14)$$

где $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O}$ — потенциал полуволны, определяемый здесь

только природой окислительно-восстановительной системы.

Решив уравнение (8.5.14) относительно тока, получаем соотношение

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)}, \quad (8.5.15)$$

которое является частным случаем уравнения (8.2.16) и называется *уравнением обратимой катодной полярографической волны Гейровского—Ильковича*. Полярограмма, рассчитанная по этому уравнению, представлена на рис. 8.8. При $E = E_{1/2}$ ток $\bar{I} = \bar{I}_d / 2$; при $E \gg E_{1/2}$ $\bar{I} \rightarrow 0$, а при $E \ll E_{1/2}$ ток $\bar{I} \rightarrow \bar{I}_d$. Таким образом, по 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.

Полярографический метод позволяет проводить полный анализ малых объемов сравнительно разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) и применять к многокомпонентным систе-

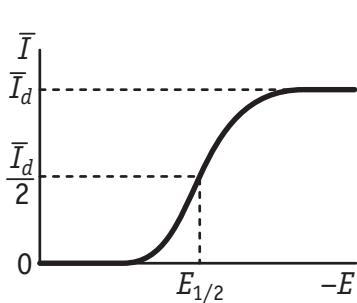


Рис. 8.8. Идеальная форма полярограммы:

\bar{I}_d — средний предельный диффузионный ток; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны

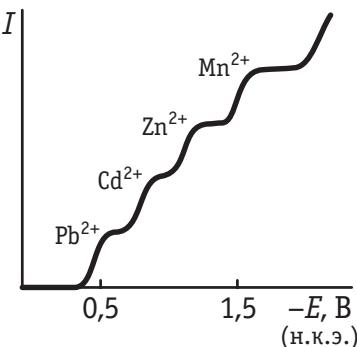


Рис. 8.9. Полярограмма раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-4}$ М Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} в присутствии 1 М KCl

мам. Полярограмма таких систем представляет собой многоступенчатую кривую (рис. 8.9), 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 капли $Q_\tau = m\tau$, а потому $\tau = Q_\tau / m$, и из уравнения (8.5.13) 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, $m \sim h_{\text{Hg}}$, и если скорость электродного процесса определяется стадией массопереноса, то ток при $E = \text{const}$ прямо пропорционален $\sqrt{h_{\text{Hg}}}$. 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 десят-

ки 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 Фрумкина (7.13.13) $a > 2$]; при этом максимальное значение тока соответствует потенциалам, при которых заполнение поверхности органическим веществом составляет 0,3–0,5.

Максимумы вызваны тангенциальными движениями ртутной поверхности, приводящими к размешиванию раствора и ускорению доставки реагирующего вещества к электроду. Тангенциальные движения, вызывающие максимумы 1-го и 3-го рода, обусловлены разницей в пограничных напряжениях 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 размешиванием 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 (7.13.13) $a < 2$. 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.

8.6. Нестационарная диффузия при изменяющемся во времени потенциале электрода

Согласно уравнению (8.2.5), изменение потенциала электрода в условиях диффузионной кинетики приводит к изменению приповерхностных концентраций реагентов и продуктов. Таким об-

разом, задавая зависимость E от t , мы тем самым задаем определенные граничные условия для решения системы уравнений (8.2.6) (когда отсутствуют миграция и конвекция, а диффузия имеет место только вдоль координаты x). Каждый вид зависимости $E(t)$, разумеется, приводит к своему решению диффузионной задачи, которое определяет форму поляризационной кривой. Ниже рассмотрены два практически важных случая:

$$E = E_{\text{cp}} + V \sin(\omega t) \quad (8.6.1)$$

либо

$$E = E_{\text{n}} \pm vt; \quad (8.6.2)$$

в этих уравнениях E_{cp} — среднее значение потенциала, относительно которого происходят синусоидальные колебания с частотой ω и амплитудой V ; E_{n} — начальное значение потенциала в условиях его линейной развертки со скоростью v .

Если средний потенциал E_{cp} в уравнении (8.6.1) равен равновесному E_p , то средние значения приповерхностных концентраций \bar{c}_k^s равны их объемным значениям c_k^0 . В этих условиях синусоидальные колебания потенциала с малой амплитудой ($V \ll RT/F$) вызывают соответствующие колебания c_k^s относительно c_k^0 , которые распространяются в объем раствора, постепенно затухая по мере удаления от поверхности электрода (см. кривую 1 на рис. 8.10). Расход электрической энергии, связанный с этими колебаниями концентраций, вызывает эквивалентное сопротивление протеканию электрического тока, получившее название *диффузионного импеданса* или *импеданса Варбурга* — Z_W . Решение уравнения (8.2.6), впервые полученное Э. Варбургом (1899 г.), показывает, что в случае реакции (8.2.A) при $V \ll RT/F$, когда $\delta c_k^s / c_k^0 \ll 1$,

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}} - j \frac{W}{\sqrt{\omega}}. \quad (8.6.3)$$

Здесь $j = \sqrt{-1}$, а W — постоянная Варбурга, равная

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (8.6.4)$$

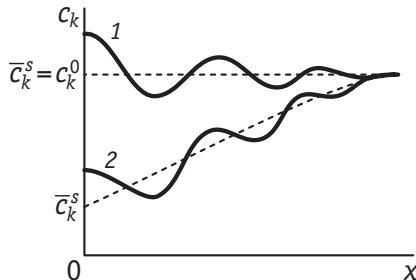


Рис. 8.10. Зависимость концентрации c_k реагирующего вещества k от расстояния до поверхности электрода x в условиях, когда заданный потенциал электрода подчиняется уравнению (8.6.1):

1 — $E_{\text{cp}} = E_p$; 2 — $E_{\text{cp}} \neq E_p$

Как следует из уравнения (8.6.3), действительная и мнимая составляющие импеданса Варбурга равны: $\operatorname{Re}(Z_W) = -\operatorname{Im}(Z_W)$, а зависимости обеих составляющих Z_W от $1/\sqrt{\omega}$ представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат. Эти закономерности отражают основные свойства импеданса Варбурга. Из формул (8.6.3) и (8.6.4) следует, что абсолютное значение импеданса Варбурга равно:

$$|Z_W| = \sqrt{\frac{W^2}{\omega} + \frac{W^2}{\omega}} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{\omega}} \left(\frac{1}{c_O^0 \sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (8.6.5)$$

Если $E_{cp} \neq E_p$, то синусоидальные колебания приповерхностных концентраций реагентов и продуктов происходят относительно средних значений \bar{c}_k^s . Постепенно затухая, колебания c_k распространяются в объем раствора (кривая 2 на рис. 8.10). В этих условиях при $V \ll RT/F$ для расчета диффузионного импеданса можно воспользоваться формулами (8.6.3)–(8.6.5), заменив в них объемные концентрации c_O^0 и c_R^0 на средние приповерхностные — \bar{c}_O^s и \bar{c}_R^s .

При протекании реакции (8.2.А) в полярографических условиях, когда $c_R^0 = 0$, использование уравнений (8.5.10)–(8.5.15) позволяет выразить \bar{c}_O^s и \bar{c}_R^s через значение среднего потенциала E_{cp} :

$$\bar{c}_O^s = c_O^0 \frac{P}{1+P}; \quad \bar{c}_R^s = \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \frac{c_O^0}{1+P}, \quad (8.6.6)$$

где

$$P = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_{cp} - E_{1/2}) \right]. \quad (8.6.7)$$

Подстановка соотношений (8.6.6) и (8.6.7) в уравнение (8.6.5) (в котором концентрации c_O^0 и c_R^0 заменены соответственно на \bar{c}_O^s и \bar{c}_R^s) дает:

$$|Z_W| = \frac{RT}{n^2 F^2 c_O^0 \sqrt{D_O \omega}} \frac{(1+P)^2}{P}. \quad (8.6.8)$$

Поскольку в соответствии с законом Ома, который выполняется при $V \ll RT/F$, амплитуда переменного тока $|\Delta i| = V/|Z_W|$, то из уравнения (8.6.8) следует:

$$|\Delta i| = \frac{V n^2 F^2 c_O^0 \sqrt{D_O \omega}}{RT} \frac{P}{(1+P)^2}. \quad (8.6.9)$$

Рассчитанная по этой формуле зависимость $|\Delta i|$ от E_{cp} , получившая название *поляограммы на переменном токе*, приведе-

на рис. 8.11. Форма этой кривой определяется видом функции $P/(1+P)^2$, где $P(E_{\text{cp}})$ выражается уравнением (8.6.7). Поскольку дифференцирование уравнения (8.5.15) по потенциальному дает

$$\left| \frac{d\bar{I}}{dE} \right| = \frac{nF\bar{I}_d}{RT} \frac{P}{(1+P)^2}, \quad (8.6.10)$$

то можно сказать, что наложение на электрод потенциала, соответствующего уравнению (8.6.1) при $V \ll RT/F$, фактически «дифференцирует» обычную полярограмму.

Применительно к целям электрохимического анализа полярография на переменном токе имеет ряд преимуществ перед классической. Так, нахождение $E_{1/2}$ по положению максимума на $|\Delta i|, E_{\text{cp}}$ -кривой удобнее и точнее, чем по положению перегиба на \bar{I}_d, E -кривой. Далее, при восстановлении нескольких ионов в классической полярографии предельный ток, пропорциональный c_k^0 , нужно отсчитывать от суммы тока заряжения и общего тока по всем ионам, восстанавливающимся при более положительных потенциалах. В тех же условиях в полярографии на переменном токе пропорциональная c_k^0 величина $|\Delta i|_{\text{max}}$ для каждого иона всегда отсчитывается от емкостного тока, равного в первом приближении

$$|\Delta i|_{\text{емк}} \approx V\omega C_{\text{д.с}}, \quad (8.6.11)$$

где $C_{\text{д.с}}$ — емкость двойного электрического слоя.

Наконец, как следует из сравнения формул (8.6.9) и (8.6.11), путем уменьшения ω можно увеличивать отношение фарадеевского тока (полезного сигнала) к емкостному току (сигналу помехи), повышая тем самым чувствительность полярографии на переменном токе.

Нижний предел обнаружения в полярографическом анализе можно повысить при помощи видоизменений методики, описанной выше.

В *вектор-полярографии* регистрируется не вся амплитуда переменного тока, а лишь та ее часть, которая находится в фазе с наложенным от генератора переменным

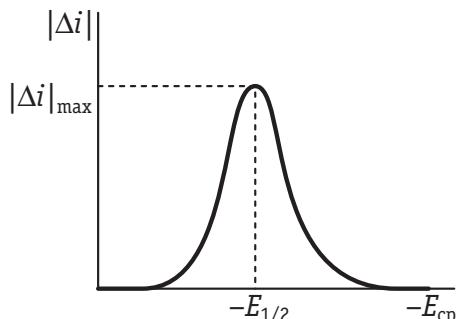


Рис.8.11. Полярограмма на переменном токе, рассчитанная по формулам (8.6.9) и (8.6.7)

напряжением. Выделение этой составляющей достигается при помощи фазового детектора. Составляющая емкостного тока, находящегося в фазе с напряжением, оказывается существенно ниже, чем в обычной полярографии на переменном токе, что позволяет определять концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

В квадратно-волновой полярографии на каплю, имеющую некоторый средний потенциал, накладывают колебания потенциала прямоугольной формы с небольшой амплитудой и фиксируется амплитуда переменного тока в конце каждого полупериода прямоугольных колебаний. При этом ток заряжения оказывается существенно меньше тока электрохимической реакции. Чувствительность квадратно-волновой полярографии $\sim (1\div 5) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Форма квадратно-волновой и вектор-полярограмм остается такой же, как и обычных переменноточных полярограмм (см. рис. 8.11).

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 накладывают одиночные импульсы прямоугольного напряжения с амплитудой ~ 30 мВ и длительностью $\sim 0,04$ с. Измерение тока проводят, когда емкостный ток сильно снижается. Чувствительность импульсной и квадратно-волновой полярографии примерно одинакова.

Теория метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (см. раздел 7.5), или, сокращенно, метода линейной вольтамперометрии, в условиях диффузионной кинетики детально развита в двух вариантах: применительно к единичной развертке потенциала и к режиму многократного циклирования. Для последнего следует выделить случай достижения стационарного вольтамперометрического отклика (*стабилизированная циклическая вольтамперограмма*).

В условиях вольтамперометрии с одиночной линейной разверткой потенциала [уравнение (8.6.2)] при изучении катодных реакций типа (8.2.А) потенциал E_h обычно выбирают в области, где фарадеевский ток по веществу О практически равен нулю

(т.е. при $E_{\text{н}} \gg E_{1/2}$), а потому $c_0^s \approx c_0^0$. При сдвиге потенциала в сторону более отрицательных значений начинается электродный процесс, и в цепи возникает ток, который возрастает по мере увеличивающегося смещения потенциала. Это происходит потому, что уменьшение c_0^s вызывает рост градиента концентрации у поверхности. Но одновременно уменьшение концентрации реагента в приэлектродном слое приводит к увеличению толщины диффузационного слоя, что, наоборот, должно вызывать снижение тока.

В общем случае для тока, определяемого скоростью диффузии, можно записать:

$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{\text{эфф}}(t)}, \quad (8.6.12)$$

где $\delta_{\text{эфф}}(t)$ — эффективная толщина диффузационного слоя.

В уравнении (8.6.12) величины $c^s(t)$ и $\delta_{\text{эфф}}(t)$ являются функциями времени: первая — вследствие того, что во времени меняется потенциал электрода, а вторая — вследствие того, что фронт диффузии во времени распространяется в объем раствора. Вначале уменьшение $c^s(t)$ преобладает над увеличением $\delta_{\text{эфф}}(t)$, поэтому растут градиент концентрации и ток через ячейку. Когда же $c^s \approx 0$, то возрастание $\delta_{\text{эфф}}$ приводит к падению тока в первом приближении пропорционально $1/\sqrt{t}$. Зависимость тока от потенциала при линейной развертке показана на рис. 8.12.

Для реакции (8.2.А), согласно формулам (8.2.5) и (8.6.2)¹,

$$\frac{c_0^s}{c_R^s} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_{\text{н}} - E_{1/2}) \right] \cdot \exp \left(-\frac{nF}{RT} vt \right). \quad (8.6.13)$$

Решение системы уравнений (8.2.6) для начальных и граничных условий: $c_0(x, 0) = c_0^0$; $c_0(\infty, t) = c_0^0$; $c_R(x, 0) = 0$; $c_R(\infty, t) = 0$, в со-

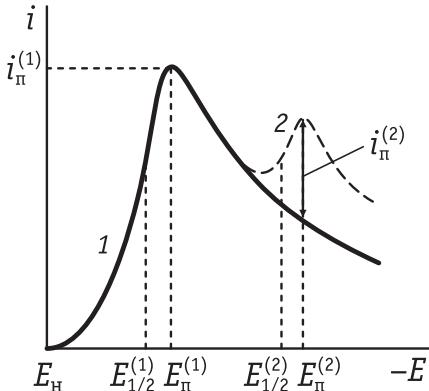


Рис. 8.12. Зависимость тока электровосстановления i двух веществ от времени (потенциала) при линейной развертке потенциала. Токи пиков $i_{\pi}^{(1)}$ и $i_{\pi}^{(2)}$ пропорциональны объемной концентрации соответственно 1-го и 2-го веществ

¹ Катодному процессу в формуле (8.6.2) соответствует знак «минус».

четании с формулой (8.6.13) приводит к следующему выражению для плотности тока (Д. Рэндлс, А. Шевчик, 1948 г.):

$$i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad (8.6.14)$$

$$\text{где } \lambda = \frac{nF}{RT} (E_{\text{н}} - E) = \frac{nF}{RT} vt.$$

Вид функции $f(\lambda)$, однако, не может быть записан в аналитической форме. Как было показано впервые Р. Ш. Нигматуллиным (1962 г.), а затем К. Олдхемом (1970 г.), функциональную зависимость f от E можно представить в виде производной половинного порядка по потенциалу от тока в классической полярографии, для которого справедливо уравнение (8.5.15). Как показывает расчет, максимальное значение функции $f(\lambda)$ равно 0,4463. Таким образом, ток в максимуме вольтамперограммы $i_{\text{п}}$ равен

$$i_{\text{п}} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}, \quad (8.6.15)$$

где s — поверхность электрода.

При 25 °C

$$i_{\text{п}} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2},$$

где размерности $[i] = \text{А}$, $[D_O] = \text{см}^2/\text{с}$, $[c_O] = \text{моль}/\text{см}^3$, $[v] = \text{В/с}$.

Потенциал пика $E_{\text{п}}$ не зависит от скорости развертки v и связан с потенциалом полуволны $E_{1/2}$ соотношением

$$E_{\text{п}} = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF}, \quad (8.6.16)$$

т. е. для катодного процесса при 25 °C сдвинут в сторону более отрицательных значений относительно $E_{1/2}$ (см. рис. 8.12). Часто в качестве диагностического критерия диффузионного контроля процесса наряду с независимостью $E_{\text{п}}$ от скорости развертки используют потенциал $E_{\text{п}/2}$, при котором ток равен $i_{\text{п}}/2$:

$$E_{\text{п}/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF}. \quad (8.6.17)$$

Пропорциональность максимального тока объемной концентрации восстанавливающегося вещества и связь $E_{\text{п}}$ с потенциалом полуволны позволяют использовать вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала для анализа растворов. Преимуществом этого метода является возможность быстрого проведения качественного и количественного анализа, поскольку время регистрации i, E -кривой может составлять доли секунды.

Однако при анализе многокомпонентных систем возникают трудности, связанные с тем, что для определения высоты следующего пика тока необходимо вводить поправку на ток предыдущей (протекающей при менее отрицательных потенциалах) электрохимической реакции. Этот ток, в отличие от аналогичного в классической полярографии, не остается постоянным, а падает при смещении потенциала к более отрицательным значениям (см. рис. 8.12). Для устранения указанной проблемы вольтамперограмму, полученную в условиях линейной развертки потенциала, аналоговым или цифровым методом можно подвергнуть дифференцированию по половинному порядку¹. Поскольку $\frac{d^{1/2}y}{dx^{1/2}} \left(\frac{d^{1/2}y}{dx^{1/2}} \right) = \frac{dy}{dx}$, то получается дифференциальная полярограмма, пик на которой, в соответствии с формулой (8.6.10), находится при $E = E_{1/2}$, а его высота, отсчитываемая только от емкостного тока, прямо пропорциональна объемной концентрации восстановливающегося вещества.

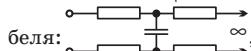
Фарадеевский ток, определяемый формулами (8.6.14) и (8.6.15), пропорционален $v^{1/2}$, а емкостной ток пропорционален v в первой степени (см. раздел 7.5). При этом он слабо зависит от концентрации реагента. Поэтому наиболее сильное влияние ток заряжения оказывает на вольтамперометрический отклик при высоких скоростях развертки и низких концентрациях реагента. Осложняет ход вольтамперограмм и наличие омического падения потенциала, особенно значительного при низких общих концентрациях электролита: подъем тока становится менее крутым, а пик тока восстановления смещается в сторону более отрицательных потенциалов.

Если в некоторый момент времени $t_{\text{рев}}$ изменить направление развертки потенциала на обратное (реверс), то для интервала времени $0 < t \leq t_{\text{рев}}$ по-прежнему справедливо соотношение (8.6.2), а в случае $t > t_{\text{рев}}$ зависимость концентрации от потенциала описывается уравнением

$$E = E_{\text{n}} - 2vt_{\text{рев}} + vt, \quad (8.6.18)$$

где E_{n} — начальный потенциал.

¹ Дробное дифференцирование по половинному порядку можно осуществить включением в цепь электрохимической ячейки либо полубесконечного R, C -ка-



беля:  ∞ , содержащего порядка 1000 таких элементов, либо электрохимического преобразователя, представляющего собой небольшую ампулу с раствором $I_2 + KI$, в которую впаяны два одинаковых платиновых электрода.

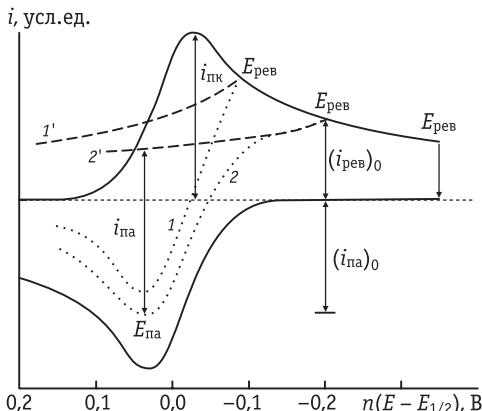


Рис. 8.13. Циклические вольтамперограммы, измеренные в присутствии в растворе окисленной формы О (при отсутствии продукта восстановления R в объеме раствора). Точками показаны кривые 1, 2, полученные в случае изменения направления развертки при разных потенциалах $E_{\text{рев}}$. Пунктиром обозначены линии отсчета (кривые 1' и 2'), отвечающие изменению катодной составляющей тока в ходе анодной развертки и относящиеся к кривым 1 и 2 соответственно. Нижняя (сплошная) кривая анодного хода отвечает выдержке при наиболее отрицательном значении $E_{\text{рев}}$ до достижения нулевого тока

Очевидно, что форма кривой после реверса потенциала будет зависеть от $t_{\text{рев}}$ (соответственно, от потенциала реверса $E_{\text{рев}}$). При разных $E_{\text{рев}}$ можно получить серию кривых с анодными пиками. Их высота тем больше, чем дальше отстоит $E_{\text{рев}}$ от потенциала полуволны, а потенциал остается практически неизменным (рис. 8.13). Таким образом, из-за конечной скорости диффузии на циклической вольтамперограмме наблюдаются катодный и анодный пики тока даже при отсутствии вещества R в растворе (оно образуется в приэлектродном слое из вещества О и не успевает полностью проdifфундировать в объем за время развертки).

Два параметра описанных выше циклических вольтамперограмм представляют наибольший интерес: соотношение токов катодного (i_{pk}) и анодного (i_{pa}) пиков и разность потенциалов этих пиков. При нахождении i_{pa} ток следует отсчитывать от соответствующей пунктирной линии (линии отсчета, см. рис. 8.13), характеризующей спад катодной составляющей тока в ходе анодной развертки потенциала. Если продукт катодного процесса R стабилен, то $i_{\text{pa}}/i_{\text{pk}} = 1$ независимо от скорости развертки, величин $E_{\text{рев}}$ и коэффициентов диффузии веществ О и R. Обычно линию отсчета получают в предположении о том, что при достаточном удалении от E_{pk} спад тока во времени пропорционален $t^{-1/2}$. Если остановить развертку потенциала при $t_{\text{рев}}$ и после падения тока до нуля измерить анодный ход вольтамперограммы, то в условиях чисто диффузионного контроля и при отсутствии естественной конвекции анодная кривая окажется полностью подобной катодной кривой, но построенной в обратных направлениях осей тока и потенциала.

Р. Николсон предложил в случае, когда положение линии отсчета неизвестно, использовать следующие уравнения для нахождения $i_{\text{па}}/i_{\text{пк}}$:

$$\frac{i_{\text{па}}}{i_{\text{пк}}} = \frac{(i_{\text{па}})_0}{(i_{\text{пк}})_0} + \frac{0,485(i_{\text{пев}})_0}{i_{\text{пк}}} + 0,086, \quad (8.6.19)$$

где $(i_{\text{па}})_0$ и $(i_{\text{пев}})_0$ — ток анодного пика и ток при $E_{\text{пев}}$, отсчитанные от оси абсцисс.

Для корректного определения токов в пиках циклической вольтамперограммы, как и в случае пика на кривой при одиночной развертке, необходимо вводить поправку на емкостной ток. В первом приближении можно считать, что катодная и анодная кривые заряжения симметричны относительно оси потенциалов.

Величина $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$ в условиях чисто диффузионных ограничений слабо зависит от $E_{\text{пев}}$ и близка к $2,3 RT/nF$. При непрерывном циклировании катодный ток от цикла к циклу уменьшается, а анодный — увеличивается; в конце концов получается стабилизированный (стационарный) отклик.

Вольтамперометрия с линейным изменением потенциала в настоящее время является наиболее развитым и распространенным методом электрохимических исследований для процессов, лимитируемых не только диффузией, но и стадиями иной природы (см. разделы 9.4, 10.4).

Линейную вольтамперометрию на ртутном капельном электроде при осциллографической регистрации сигнала часто называют *осциллографической полярографией*. По чувствительности она близка к классической и переменноточной полярографии в аналогичных условиях (т. е. может использоваться для растворов с концентрациями порядка 10^{-4} – 10^{-5} М). Для определения ультрамалых количеств катионов металлов в растворах применяют *инверсионную полярографию* (полярографию с накоплением). Для этого начальный потенциал E_n висячей капли (или какого-нибудь индифферентного электрода) выбирают таким образом, чтобы определяемые катионы могли разрядиться с образованием амальгамы или металлического осадка на поверхности твердого электрода, а затем линейно смещают потенциал электрода в анодную сторону и измеряют ток анодного растворения определяемого металла. При достаточно большом времени предварительной выдержки можно «накопить» на электроде определяемое вещество, концентрация которого в растворе лежит за пределами чувствительности обычного полярографического метода.

8.7. Хронопотенциометрия

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: $I = \text{const}$ (гальваностатический метод). Чтобы описать поведение системы О/R при $I = \text{const}$, необходимо решить систему уравнений второго закона Фика

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (8.7.1)$$

записанных для веществ О и R при следующих начальных и граничных условиях: при $t = 0$ $x = 0$, $c_O^s = c_O^0$ и $c_R^s = 0$; при $t \geq 0$ и $x \rightarrow \infty$ $c_O = c_O^0$ и $c_R^0 = 0$. Кроме того, сумма потоков веществ от поверхности к поверхности электрода должна быть равна нулю:

$$D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (8.7.2)$$

При $I = \text{const}$ это условие можно записать в виде уравнения

$$D_O \left(\frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = \text{const}, \quad (8.7.3)$$

которое означает независимость потоков диффузии от времени. Условие (8.7.3) справедливо только в том случае, если емкостным током можно пренебречь. Согласно этому условию, наклон кривой зависимости концентрации от расстояния во времени не изменяется, хотя сама концентрация реагента постепенно снижается. Распределение концентрации вблизи поверхности в ходе

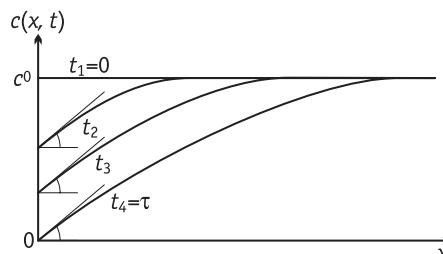


Рис. 8.14. Распределение концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода при хронопотенциометрии для $t_1 = 0 < t_2 < t_3 < t_4 = \tau$

регистрации хронопотенциограммы показано на рис. 8.14. Через некоторый промежуток времени $t_4 = \tau$ концентрация снижается до нуля — это так называемое переходное время.

Зависимости концентраций от времени и расстояния для хронопотенциометрии на постоянном токе (Г. Санд, З. Карагланов) имеют вид:

$$c_O(x, t) = c_O^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_O t}\right) + \frac{ix}{nFD_O} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right) \right]; \quad (8.7.4)$$

$$c_R(x, t) = c_R^0 + \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_R t}\right) - \frac{ix}{nFD_R} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}}\right) \right]. \quad (8.7.5)$$

При $x = 0$ ($c_R^0 = 0$) из уравнений (8.7.4) и (8.7.5) следует:

$$c_O^s = c_O^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}; \quad (8.7.6)$$

$$c_R^s = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}. \quad (8.7.7)$$

Поскольку при $t = \tau$ $c_O^s = 0$, то из уравнения (8.7.6) можно получить уравнение Сенда для объемной концентрации

$$c_O^0 = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D_O}}. \quad (8.7.8)$$

Используя уравнение (8.7.8), вместо (8.7.6) можно записать

$$c_O^s = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D_O}} - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}, \quad (8.7.9)$$

а затем, разделив (8.7.9) на (8.7.7), найти соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм:

$$\frac{c_O^s}{c_R^s} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}. \quad (8.7.10)$$

Из (8.7.10) и уравнения Нернста можно вывести зависимость между потенциалом и временем

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} = \\ &= E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}, \end{aligned} \quad (8.7.11)$$

из которой видно, что потенциал электрода равен потенциалу полуволны при $\frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} = 1$. Отсюда следует, что $E = E_{1/2}$ при $t = \tau/4$.

Уравнение (8.7.11), в котором вместо $E_{1/2}$ используется обозначение $E_{\tau/4}$, называется *уравнением Караогланова*.

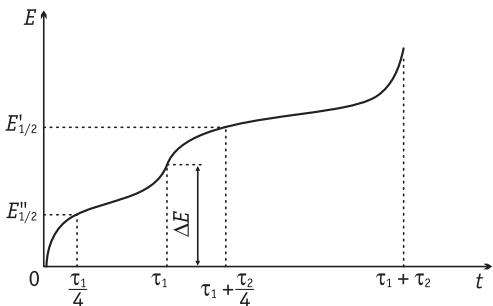


Рис. 8.15. Хронопотенциограмма при восстановлении двух веществ:

τ_1 и τ_2 — значения переходных времен для первой и второй реакции; $E_{\tau_1/4} = E'_{1/2}$ и $E_{\tau_2/4} = E''_{1/2}$ — соответствующие величины потенциалов полуволн; ΔE — средний сдвиг потенциала, отвечающий восстановлению первого вещества

Из уравнения (8.7.11) следует, что при $t = 0$ потенциал электрода стремится к бесконечности. Однако потенциал реального электрода при разомкнутой цепи достигает лишь значений, соответствующих началу анодного растворения металла. Вблизи $E_{1/2} = E_{\tau/4}$ на хроноамперограмме должна наблюдаться задержка (ступень) (рис. 8.15). При $t \rightarrow \tau$ потенциал стремится к $-\infty$, но этот сдвиг происходит только до тех более отрицательных значений, при которых начинается следующий катодный процесс — ему на хронопотенциограмме соответствует новая ступень.

Положение ступеней по оси потенциалов характеризует природу реагирующих частиц, а длина ступеней — их концентрацию [см. уравнение (8.7.8)]. Таким образом, хронопотенциометрия является методом качественного и количественного анализа, если можно пренебречь током заряжения. Чувствительность хронопотенциометрии ограничена концентрациями $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ г·экв/л. Поэтому представляет интерес *инверсионная амальгамная хронопотенциометрия*. Она включает в себя предварительное накопление определяемого вещества в виде амальгамы выдержкой висящей ртутной капли при заданном потенциале в изучаемом растворе и последующее измерение кривых потенциал — время при пропускании постоянного анодного тока.

Импульсная хронопотенциометрия (импульсный гальваностатический метод) применяется в электрохимической кинетике для исследования быстрых электродных процессов и процессов заряжения межфазных границ. При этом изменения потенциала регистрируют в микросекундных промежутках времени после включения токов большой плотности. Чтобы разделить вклады процессов заряжения и электродной реакции, применяют двухимпульсный гальваностатический метод с большей плотностью тока в первом импульсе.

8.8. Тонкослойные электрохимические ячейки и ультрамикроэлектроды

С начала 60-х годов XX в. в практику электрохимических исследований стали входить так называемые тонкослойные ячейки. Основным их элементом являются два плоских параллельных электрода с очень малым (порядка 10^{-4} см) расстоянием между ними. Обычно с этой целью две металлические пластины через изолирующую прокладку прикрепляют к торцам микрометра так, что вращением микровинта можно плавно изменять расстояние l между электродами. Кроме этих двух рабочих электродов в электрохимическую ячейку вводят также вспомогательный электрод и электрод сравнения. Таким образом можно независимо фиксировать потенциалы рабочих электродов: E_0 (при $x = 0$) и E_l (при $x = l$).

Если в растворе присутствуют электроактивные компоненты O и R, которые обратимо восстанавливаются или окисляются в соответствии с реакцией (8.2.A), то их приповерхностные концентрации у рабочих электродов должны соответствовать уравнению Нернста:

$$E_0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(x=0)}{c_R(x=0)}; \quad (8.8.1)$$

$$E_l = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(x=l)}{c_R(x=l)}. \quad (8.8.2)$$

При условии, что $E_0 = E_l \gg E^0$, практически все количество компонента R в пространстве между двумя рабочими электродами окисляется до вещества O, концентрация которого в этом пространстве очень скоро окажется равной общей исходной концентрации c^0 компонентов O и R. Это случай 1 на рис. 8.16. Если

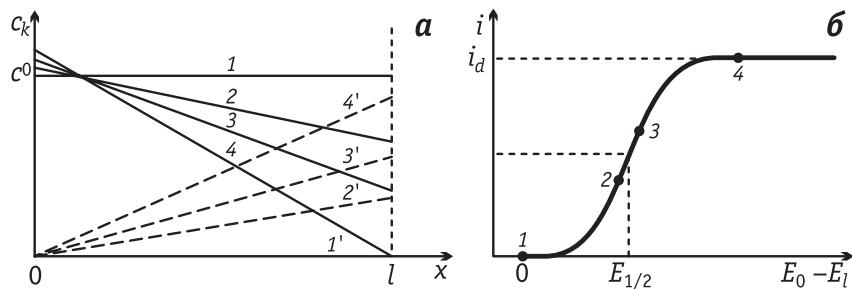


Рис. 8.16. Распределение концентрации веществ O (1–4) и R (1'–4') в пространстве между двумя рабочими электродами в тонкослойной ячейке при различных потенциалах E_l (а), соответствующих точкам 1–4 на кривой зависимости тока от потенциала (б)

зафиксировать потенциал первого рабочего электрода E_0 , а потенциал второго рабочего электрода E_l сдвинуть в сторону более отрицательных значений, то вблизи второго электрода будет происходить восстановление вещества O по реакции (8.2.A), а продукт R начнет диффундировать к первому электроду. На первом электроде подошедшее вещество R окисляется до вещества O, которое будет диффундировать ко второму электроду, и т. д. В результате, как показывает опыт, через очень короткое время (порядка нескольких секунд, если толщина ячейки — порядка десятков мкм) устанавливается стационарное состояние. В этом состоянии, в соответствии с уравнением (8.2.6), концентрация вещества R должна линейно возрастать от $c_R(x = 0) = 0$ до $c_R(x = l)$, а концентрация вещества O — линейно уменьшаться от $c_O(x = 0)$ до $c_O(x = l)$ (см. случаи 2, 3 и 4 на рис. 8.16). При этом в пространстве между двумя рабочими электродами должно сохраняться соотношение

$$c_O(x) + c_R(x) = c^0 = \text{const}, \quad (8.8.3)$$

частным случаем которого при $c_R(x = 0) = 0$ является формула

$$\frac{c_O(x=0) + c_O(x=l)}{2} + \frac{c_R(x=l)}{2} = c^0. \quad (8.8.4)$$

Для протекающего между двумя рабочими электродами катодного тока i , в соответствии с уравнением (8.2.7), также при условии $c_R(x = 0) = 0$ можно записать два выражения:

$$i = nFD_O \frac{c_O(x=0) - c_O(x=l)}{l}; \quad (8.8.5)$$

$$i = nFD_R \frac{c_R(x=l)}{l}. \quad (8.8.6)$$

Решение системы трех уравнений (8.8.4)–(8.8.6) относительно приповерхностных концентраций $c_O(x = 0)$, $c_O(x = l)$ и $c_R(x = l)$ приводит к следующим формулам:

$$c_R(x=l) = \frac{li}{nFD_R}; \quad (8.8.7)$$

$$c_O(x=0) = c^0 + \frac{li}{2nF} \left(\frac{1}{D_O} - \frac{1}{D_R} \right); \quad (8.8.8)$$

$$c_O(x=l) = c^0 - \frac{li}{2nF} \left(\frac{1}{D_O} + \frac{1}{D_R} \right). \quad (8.8.9)$$

Когда потенциал второго рабочего электрода E_l становится существенно отрицательнее, чем E^0 , из уравнений (8.8.2) и (8.8.4)

следует, что $c_0(x = l) \ll c^0$. При этом, в соответствии с уравнением (8.8.9), плотность катодного тока приближается к своему предельному значению

$$i_d = \frac{2nFc^0}{l} \frac{D_O D_R}{D_O + D_R}, \quad (8.8.10)$$

а само уравнение (8.8.9) в данном случае можно привести к виду

$$c_0(x = l) = \frac{l}{2nF} \frac{D_O + D_R}{D_O D_R} (i_d - i). \quad (8.8.11)$$

Подстановка формул (8.8.7) и (8.8.11) в уравнение (8.8.2) дает:

$$\begin{aligned} E_l &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O + D_R}{D_O D_R} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} = \\ &= E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}, \end{aligned} \quad (8.8.12)$$

где потенциал полуволны $E'_{1/2}$ отличается от обычного полярографического потенциала полуволны $E_{1/2}$ [см. формулу (8.5.14)], но разница этих величин мала. Так, даже если коэффициенты диффузии D_O и D_R отличаются вдвое, разница потенциалов полуволны при температуре 25 °C составляет всего 1,5 мВ и становится еще меньше при более слабом различии D_O и D_R .

Таким образом, зависимость тока от потенциала в тонкослойной ячейке при рассмотренных выше условиях описывается уравнением

$$i = \frac{i_d}{1 + P_1(E)}, \quad (8.8.13)$$

где $P_1(E) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E'_{1/2}) \right]$, и, следовательно, имеет вид классической полярограммы (см. рис. 8.16, б).

Однозначная связь потенциала полуволны $E'_{1/2}$ с природой редокс-системы и пропорциональность определяемого из опыта предельного тока i_d общей концентрации веществ О и R позволяет использовать тонкослойные электрохимические ячейки для проведения качественного и количественного анализа растворов. Чувствительность метода при $l = 10$ мкм и общем токе $I_d = i_d \cdot s = 1$ мА составляет около 10^{-6} М. При этом важным преимуществом метода является то, что в стационарных условиях отсутствует ток заряжения, снижающий чувствительность нестационарных методов анализа.

Тонкослойные электрохимические ячейки можно использовать также для нахождения коэффициентов диффузии D_O и D_R . Из выражений для предельного тока i_d , которые вытекают из формул (8.8.5) и (8.8.6), следует:

$$i_d = nFD_O \frac{c_0(x=0)}{l} = nFD_R \frac{c_R(x=l)}{l}. \quad (8.8.14)$$

Входящие в это выражение величины $c_0(x=0)$ и $c_R(x=l)$ не равны c^0 , но, как следует из рассмотрения случая 4 на рис. 8.16, связаны с общим числом молей компонентов O и R в объеме раствора $V_p = ls$ между двумя рабочими электродами:

$$N_O = \frac{lsc_0(x=0)}{2}; \quad N_R = \frac{lsc_R(x=l)}{2}. \quad (8.8.15)$$

В свою очередь, величины N_O и N_R можно найти, если отключить один из рабочих электродов и провести полное электровосстановление вещества O или электроокисление вещества R в объеме V_p . Помимо этого количества электричества

$$Q_O = nFN_O; \quad Q_R = nFN_R \quad (8.8.16)$$

определяют интегрированием по времени соответствующих катодных или анодных токов, протекающих между вспомогательным электродом и одним из рабочих электродов. Как следует из формул (8.8.14)–(8.8.16), для расчета коэффициентов диффузии получаются следующие формулы:

$$D_O = \frac{i_d sl^2}{2Q_O}; \quad D_R = \frac{i_d sl^2}{2Q_R}. \quad (8.8.17)$$

В тонкослойной ячейке, если один из рабочих электродов отключен, электровосстановление вещества O часто проводят не при постоянном потенциале второго рабочего электрода, а при его линейной развертке:

$$E = E_h - vt. \quad (8.8.18)$$

Если при этом скорость развертки v достаточно мала и выполняется условие $l \ll \sqrt{2D_O t}$, то концентрации веществ O и R в пленке раствора с объемом $V_p = ls$ в первом приближении не зависят от x и являются только функциями времени. В этом случае протекающий через ячейку катодный ток I определяется убылью вещества O во времени:

$$I = -nF \frac{dN_O}{dt} = -nFV_p \frac{dc_O}{dt}, \quad (8.8.19)$$

где N_O — число молей вещества O в объеме V_p .

С другой стороны, из уравнения Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O(t)}{c_R(t)} \quad (8.8.20)$$

и постоянства общей концентрации веществ О и R в объеме V_p , т. е. $c_O(t) + c_R(t) = c^0$, следует:

$$c_O(t) = c^0 \frac{P_2(E)}{1 + P_2(E)}, \quad (8.8.21)$$

где

$$P_2(E) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]. \quad (8.8.22)$$

Дифференцируя уравнение (8.8.21) по времени с учетом формул (8.8.18) и (8.8.22), находим:

$$\frac{dc_O}{dt} = \frac{dc_O}{dE} \frac{dE}{dt} = -vc^0 \frac{nFP_2}{RT(1 + P_2)^2}. \quad (8.8.23)$$

Подстановка соотношения (8.8.23) в формулу (8.8.19) дает окончательное выражение для зависимости тока от потенциала:

$$I = \frac{n^2 F^2 V_p v c^0}{RT} \frac{P_2}{(1 + P_2)^2}, \quad (8.8.24)$$

где функция $P_2(E)$ выражается уравнением (8.8.22).

Если начальное значение потенциала E_h существенно положительнее, чем E^0 , и все электроактивное вещество в тонком слое раствора вначале находится только в форме О, то зависимость I от E в условиях линейной развертки потенциала аналогична дифференциальной полярограмме, но с максимумом не при $E = E_{1/2}$, а при $E = E^0$. Как следует из формул (8.8.22) и (8.8.24), высота максимума равна

$$I_{\max} = \frac{n^2 F^2 V_p v c^0}{4RT}. \quad (8.8.25)$$

Таким образом, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала в сочетании с тонкослойной ячейкой, в которой поляризуется только один рабочий электрод, может служить удобным способом качественного и количественного анализа. Следует отметить, что хотя I_{\max} растет пропорционально скорости изменения потенциала v , сам максимум при этом становится уже, так что площадь под I, E -кривой, равная Q_0 , от v не зависит.

Аналогичные закономерности получаются в случае электродов, покрытых тонкими полимерными пленками, внутри которых

находятся редокс-активные вещества O и R, а также в случае адсорбционных пленок, образованных поверхностно-активными веществами O и R. В последнем случае предполагают, что сумма поверхностных концентраций веществ O и R остается постоянной:

$$\Gamma_O + \Gamma_R = \Gamma^* = \text{const}, \quad (8.8.26)$$

а адсорбция подчиняется смешанной изотерме Лэнгмюра:

$$\beta_O c_O = \frac{\theta_O}{1 - \theta_O - \theta_R}; \quad \beta_R c_R = \frac{\theta_R}{1 - \theta_O - \theta_R}, \quad (8.8.27)$$

где β_O и β_R — константы адсорбционного равновесия; $\theta_O = \Gamma_O / \Gamma_O^{\max}$ и $\theta_R = \Gamma_R / \Gamma_R^{\max}$ — степени заполнения поверхности для веществ O и R соответственно.

Определяя из уравнений (8.8.27) отношение c_O/c_R и подставляя его в уравнение Нернста (8.8.20), находим:

$$E = E''_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Gamma_O}{\Gamma_R}, \quad (8.8.28)$$

где $E''_{1/2}$ — потенциал полуволны, равный

$$E''_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (\beta_R \Gamma_R^{\max}) - \frac{RT}{nF} \ln (\beta_O \Gamma_O^{\max}). \quad (8.8.29)$$

Из уравнений (8.8.26) и (8.8.28) следует, что

$$\Gamma_O = \frac{\Gamma^* P_3(E)}{1 + P_3(E)}, \quad (8.8.30)$$

где

$$P_3(E) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E''_{1/2}) \right]. \quad (8.8.31)$$

На основе соотношений (8.8.30) и (8.8.31) для плотности катодного тока при линейной развертке потенциала (8.8.18) получаем:

$$i = -nF \frac{d\Gamma_O}{dt} = -nF \frac{d\Gamma_O}{dE} \frac{dE}{dt} = \frac{n^2 F^2 v \Gamma^*}{RT} \frac{P_3}{(1 + P_3)^2}. \quad (8.8.32)$$

Высота максимума на i, E -кривой в этом случае пропорциональна общей поверхностной концентрации веществ O и R, а его положение $E_{\max} = E''_{1/2}$. Согласно формуле (8.8.29), с увеличением адсорбируемости вещества O E_{\max} смещается в сторону более отрицательных значений, а с ростом поверхностной активности вещества R — в сторону более положительных.

Как следует из уравнения (8.5.3), доля стационарного тока резко возрастает при уменьшении радиуса r сферического электрода. Так, при $r \leq 0,1\sqrt{\pi D t}$ получается практически стационар-

ный ток. Если $t = 1$ с, а $D = 10^{-5}$ см²/с, то условием стационарности становится $r \leq 5,6$ мкм. Близкий результат получается и на электродах иной геометрической формы, в частности на дисковых микроэлектродах — торцах проволок, вмонтированных в изолирующую оболочку. Когда диаметр проволоки уменьшается до нескольких микрометров, уже через несколько секунд после наложения потенциала ток приобретает стационарное значение. Порядок стационарного тока, протекающего через такой микроэлектрод, можно оценить по соотношению

$$I \approx nFDc^0\delta, \quad (8.8.33)$$

где δ — диаметр диска (проводки).

При $D = 10^{-5}$ см²/с, $\delta = 5$ мкм = $5 \cdot 10^{-4}$ см и $c_0 = 0,01$ М = $= 10^{-5}$ моль/см³ величина $I \approx 5 \cdot 10^{-9}$ А. Столь малые токи дают, соответственно, малые омические падения потенциала, что позволяет работать с микроэлектродами в растворах без фонового электролита, а также в неводных растворителях с очень малой ионизирующей способностью (например, в бензole и толуоле).

С целью увеличения общего регистрируемого тока были предложены наборные микроэлектроды, состоящие из множества отдельных микроэлектролов, вмонтированных в общую изолирующую основу и расположенных на расстояниях в несколько микрометров друг от друга. С внешней стороны основы, не соприкасающейся с раствором, все микроэлектроды соединяются с одним общим токоотводом. Такие композиционные микроэлектроды и ультрамикроэлектроды с конца 80-х годов XX в. стали использоваться как с целью химического анализа, так и при исследованиях в области электрохимической кинетики в растворах с большим омическим сопротивлением.

Преимущество микроэлектролов (в том числе наборных электролов) обусловлено тем, что вклады токов заряжения в стационарных условиях отсутствуют, а высокие значения предельного диффузационного тока позволяют определять кинетические параметры различных стадий электрохимических реакций. В нестационарных условиях малые омические падения потенциала позволяют работать при очень высоких скоростях развертки потенциала, что важно для определения кинетических параметров. Схематически зависимости предельного диффузационного тока, плотности предельного диффузационного тока и омического скачка потенциала от r изображены на рис. 8.17.

Если диффузионные слои на отдельных микроэлектродах не перекрываются, то система с множеством микроэлектролов в од-

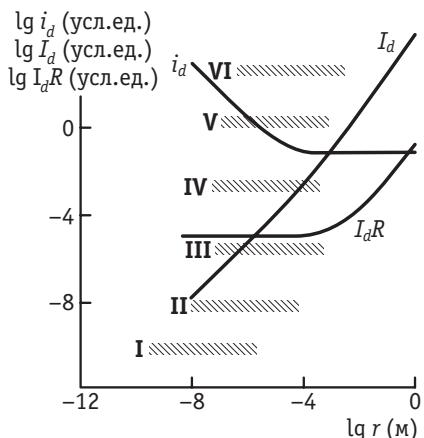


Рис. 8.17. Схематическое изображение размерной зависимости электрохимических откликов и типичных масштабов различных нанотехнологических процессов:

I — наноструктурирование с использованием микроЗлектродов, в том числе в конфигурации установки СТМ; II — электронно-лучевые технологии; III — ионно-лучевые технологии; IV — голограммическая литография; V — рентгеновская литография; VI — фотолитография

ной основе ведет себя просто как параллельное соединение электродов. Если же возникает перекрывание диффузионных слоев, чему способствует эффект миграции в растворах без фонового электролита, то количественное описание процессов массопереноса на комбинированных микроэлектродах оказывается весьма сложной задачей. Тем не менее в стационарных условиях зависимость тока от потенциала для реакции (8.2.А) имеет форму классической полярограммы, а в условиях линейной развертки потенциала с очень высокими значениями $v = dE/dt$ форма i, E -кривой становится близка к зависимости $\frac{d^{1/2} I}{dE^{1/2}}$ от E .

В 1990-х годах А. Бардом был предложен метод сканирования поверхностей обычного размера независимо поляризуемым ультрамикроэлектродом радиуса r , получивший название *сканирующей электрохимической микроскопии* (scanning electrochemical microscopy, SECM). Метод основан на установлении зависимости тока зондового микроэлектрода от расстояния h_{SECM} между ним и исследуемой поверхностью в растворах, содержащих редокс-систему с высокой константой скорости переноса электрона и известными коэффициентами диффузии компонентов [например, ферро/феррицианид, гексааммиакаты Ru(II/III), различные бипиридильные комплексы переходных металлов]. В зависимости от соотношения потенциалов зонда и образца при перекрывании двух диффузионных слоев (а оно происходит, если h_{SECM} сравнимо с r или меньше) возможно как ускорение, так и торможение процессов на обоих электродах. Соответствующие соотношения для нестационарных и стационарных токов в конфигурации SECM были получены в виде интегральных уравнений для систем с разнообразной геометрией зонда и образца и для различных механизмов стадийных процессов.

Поскольку граница диффузионного слоя в той или иной мере повторяет рельеф поверхности, метод SECM позволяет визуализировать поверхность с субмикронным разрешением. Сканирующая туннельная микроскопия на воздухе может рассматриваться как разновидность SECM, поскольку на исследуемой поверхности всегда образуется ультратонкая пленка конденсированной влаги, выступающая в качестве жидкого электролита.

Разрешение SECM повышается, если на неоднородной поверхности имеются участки существенно различной природы, на которых локальные скорости процесса различаются. Реализованы разнообразные специализированные версии SECM, например для исследования ферментативных процессов, комбинированные методики (SECM-зондовая микроскопия), а также родственные методики исследования границ несмешивающихся жидкостей.

Уникальным результатом, полученным в конфигурации SECM, является регистрация откликов электрохимического превращения единичной молекулы. Это оказывается возможным благодаря накоплению сигнала при многократных последовательных обратимых превращениях реагента и продукта в ограниченном объеме раствора между углубленным зондовым ультрамикроэлектродом (r около 10 нм) и поверхностью (рис. 8.18). Дальнейшее развитие этого направления связано именно с локализацией малых объемов растворов в микро- и наноячейках, объем которых в настоящее время удается довести до 10 нл, а также с реализацией опытов в системах с двумя ультрамикроэлектродами, расположенными вдоль единой оси на малом расстоянии друг от друга.

Фундаментальные нерешенные проблемы микроэлектрохимии относятся к анализу распределения потенциала в условиях перекрывания диффузионных и диффузных слоев (в том числе диффузных слоев двух близко расположенных электродов), что заведомо реализуется, например, в конфигурации электрохимических туннельных микроскопов (*in situ* СТМ). В этих условиях наблюдаются некоторые анома-

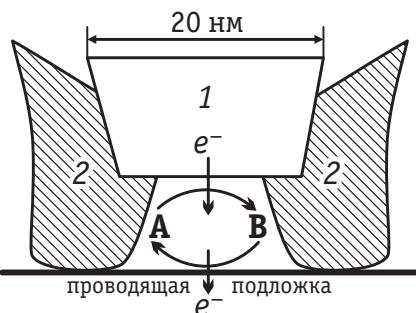


Рис. 8.18. Микроячейка для регистрации электрохимических превращений единичной молекулы:

1 — микроэлектрод; 2 — изоляция;
А и В — окисленная и восстановленная формы
реагента

лии, не нашедшие пока однозначного объяснения: например, происходит катодное осаждение фазы металла при потенциалах электрода, формально отвечающих термодинамическому запрету на такой процесс. Нельзя, таким образом, исключить нарушения эквипотенциальности поверхности вблизи микроскопического зазора.

Разработка различных конструкций микроэлектродов стимулируется не только фундаментальными исследованиями электрохимической кинетики, но и технологическими приложениями. В частности, проводя с использованием микроэлектродов электродные процессы, в которых образуются твердые продукты (глава 10), можно обеспечить формирование объектов микронного и даже субмикронного размера, а при использовании наборных микроэлектродов, соответственно, «сконструировать» наборы одинаковых фрагментов малого размера, как в литографии. Такие микро- и нанотехнологии востребованы, например, в микроэлектронике. На рис. 8.17 схематически отмечены характерные области размеров осаждаемых твердых частиц, обеспечивающие обычными литографическими микротехнологиями и локальными технологиями с использованием микроэлектродов.

8.9. Константа скорости стадии массопереноса

Для сопоставления скорости отдельных стадий электродного процесса и прежде всего стадий массопереноса и переноса заряда (см. главу 9) в электрохимической кинетике вводится понятие константы скорости. Для скорости электровосстановления вещества O в ходе реакции (8.2.А), определяемой плотностью катодного тока i , константа скорости k формально входит в уравнение вида

$$i = nFkc_0. \quad (8.9.1)$$

Если размерности $[i] = \text{А}/\text{см}^2 = \text{Кл}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$; $[nF] = \text{Кл}/\text{моль}$ и $[c_0] = \text{моль}/\text{см}^3$, то размерность константы скорости $[k] = \text{см}/\text{с}$.

В условиях лимитирующей стадии массопереноса константа скорости определяется закономерностями диффузии реагирующих веществ, а потому называется *диффузионной константой скорости* $k_{\text{дифф}}$. Для идеального случая стационарной диффузии к бесконечно большому плоскому электроду из сопоставления формул (8.9.1) и (8.2.11) следует:

$$k_{\text{дифф}} = D_O / \delta_O, \quad (8.9.2)$$

где δ_O — толщина диффузионного слоя по веществу O.

В реальных системах, отвечающих различным условиям проведения эксперимента и соответствующим им начальным и граничным условиям при решении системы уравнений (8.2.1), можно сохранить вид формулы (8.9.2), но заменить в ней величину δ_0 на некоторую эффективную толщину диффузационного слоя $\delta_{\text{эфф}}$.

Так, например, для стационарной диффузии в тонкослойных ячейках из сравнения формул (8.9.1) и (8.8.10) при $D_0 = D_R = D$ следует:

$$k_{\text{дифф}} = D / l, \quad (8.9.3)$$

где l — расстояние между двумя рабочими электродами.

При $l \approx 10$ мкм и $D \approx 10^{-5}$ см²/с формула (8.9.3) дает: $k_{\text{дифф}} \approx 0,01$ см/с.

Стационарная диффузия к поверхности микроэлектрода с радиусом r , как следует из формулы (8.5.3), в первом приближении дает аналогичное выражение:

$$k_{\text{дифф}} \approx D / r. \quad (8.9.4)$$

При $D \approx 10^{-5}$ см²/с и $r \approx 10$ мкм снова получаем порядок величины $k_{\text{дифф}} \approx 0,01$ см/с.

Для вращающегося дискового электрода из сопоставления формул (8.9.1) и (8.4.2) следует:

$$k_{\text{дифф}} = 0,62D^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}. \quad (8.9.5)$$

Формула (8.4.2) справедлива, однако, только в условиях ламинарного режима размешивания, для которого число Рейнольдса должно находиться в пределах $10 \leq Re \leq 10^4$. В случае вращающегося дискового электрода с радиусом r

$$Re \approx \omega r^2 / v. \quad (8.9.6)$$

Поскольку кинематическая вязкость водных растворов $v \approx 0,01$ см²/с, а у реально используемых вращающихся электродов $r \approx 0,25$ см, то угловая скорость вращения ω должна удовлетворять условиям $1,6 \leq \omega \leq 1600$ рад/с. Полагая дополнительно $D \approx 10^{-5}$ см²/с, из формулы (8.9.5) находим, что при указанных выше условиях ламинарного течения $8 \cdot 10^{-4} \leq k_{\text{дифф}} \leq 0,025$ см/с.

В условиях нестационарной диффузии эффективная толщина диффузационного слоя зависит либо от времени, прошедшего после наложения заданного потенциала, либо от частоты переменного тока, либо, наконец, от скорости развертки потенциала. Так, нестационарной диффузии при $E = \text{const}$ к плоскому и к сферическому электродам соответствует $\delta_{\text{эфф}} = \sqrt{\pi Dt}$ [см. уравнение (8.5.2)], откуда следует, что

$$k_{\text{дифф}} = \sqrt{D / \pi t}. \quad (8.9.7)$$

Такая же зависимость по порядку величины получается и в условиях классической полярографии. Полагая $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $t \approx 4 \text{ с}$, из формулы (8.9.7) получаем: $k_{\text{дифф}} \approx 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$.

Выражение для диффузионной константы скорости в максимуме полярограммы, измеренной на переменном токе, можно получить из сопоставления формул (8.9.1) и (8.6.9):

$$k_{\text{дифф}} = \frac{VnF}{RT} \frac{\sqrt{D\omega}}{4}. \quad (8.9.8)$$

По условию вывода формулы (8.6.9) амплитуда переменной разности потенциалов V должна быть существенно меньше, чем RT/F . Поэтому, полагая, что $VnF/RT \approx 0,2$, из формулы (8.9.8) при $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и частоте переменного тока 50 Гц ($\omega = 2\pi \cdot 50$) находим: $k_{\text{дифф}} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$.

Наконец, в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, как следует из уравнения (8.6.14), в максимуме i,E -кривой

$$k_{\text{дифф}} = 0,446 \left(\frac{nFDv}{RT} \right)^{1/2}. \quad (8.9.9)$$

Отсюда следует, что при $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $n = 1$ и $v \approx 1 \text{ В}/\text{с}$ величина $k_{\text{дифф}} \approx 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$.

Как видно из приведенных примеров, диффузионная константа скорости по порядку величины обычно составляет $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ см}/\text{с}$. Поэтому если константа скорости стадии переноса заряда в некотором интервале потенциалов существенно меньше указанных значений, то кинетические параметры именно этой стадии будут определять зависимость тока от потенциала. Если же, наоборот, константа скорости переноса заряда составляет $0,1\text{--}1 \text{ см}/\text{с}$, то лимитирующей оказывается стадия массопереноса, и именно она определяет форму i,E -кривой. В этих условиях, как отмечалось в предыдущих разделах, зависимости тока от потенциала могут быть использованы с целью качественного и количественного анализа растворов. С другой стороны, чтобы выявить кинетические параметры таких быстрых реакций переноса электрона, необходимо создать условия для резкого увеличения $k_{\text{дифф}}$. С этой целью либо уменьшают время регистрации тока после наложения импульса потенциала до $\sim 10^{-6} \text{ с}$, либо увеличивают частоту переменного тока до $\sim 10^6 \text{ Гц}$, либо, наконец, используют высокие скорости развертки — до $\sim 10^5 \text{ В}/\text{с}$ (обычно это возможно только на микроэлектродах). Как следует из формул (8.9.7)–(8.9.9), в этих условиях ве-

личины $k_{\text{дифф}}$ достигают значений порядка 1 см/с, что сопоставимо с константами скорости переноса электрона для очень многих реакций.

Осложняющим обстоятельством является то, что при малых временах измерений резко увеличивается вклад тока заряжения двойного слоя. Это хорошо видно, например, из сопоставления формул (8.6.9) и (8.6.11): фарадеевские токи возрастают пропорционально корню квадратному из частоты (в вольтамперометрии — из скорости развертки потенциала), а токи заряжения — пропорционально частоте (скорости развертки). В результате возникают проблемы, связанные с разделением токов реакции и токов заряжения. Если же электрохимически активные вещества О и R, кроме того, специфически адсорбируются на поверхности электрода (процесс адсорбции дает дополнительный вклад в токи заряжения), то в рамках только электрохимических методов однозначно разделить фарадеевские токи и токи заряжения не удается: в ходе электродной реакции емкость двойного слоя изменяется, и ток заряжения в растворе с добавкой веществ О и R уже нельзя приравнивать к току заряжения в растворе фона.

При повышении температуры уменьшается вязкость раствора, ослабляются ион-дипольные взаимодействия и происходит соответствующий этим эффектам рост коэффициентов диффузии реагирующих частиц. В результате, как следует из формул (8.9.1)–(8.9.9), с повышением температуры возрастает и диффузационная константа скорости. Анализируя температурную зависимость $k_{\text{дифф}}$, по формуле

$$W_A = -R \frac{d \ln k_{\text{дифф}}}{d(1/T)} \quad (8.9.10)$$

можно найти энергию активации W_A стадии массопереноса. Следует, однако, иметь в виду, что в различных условиях протекания диффузационного процесса получаются различные значения W_A для одной и той же электрохимической реакции. Так, например, в условиях стационарной диффузии без размешивания, когда величина $k_{\text{дифф}}$ пропорциональна D [см. формулы (8.9.2)–(8.9.4)], энергия активации W_A составляет 16–19 кДж/моль, а в условиях нестационарной диффузии, когда $k_{\text{дифф}}$ пропорциональна \sqrt{D} [см. формулы (8.9.7)–(8.9.9)], — только 8–10 кДж/моль. Наконец, в случае вращающегося дискового электрода, учитывая опытную температурную зависимость как коэффициента диффузии D , так и кинематической вязкости v , согласно формулам (8.9.5) и (8.9.10) находим, что величина W_A составляет 13–15 кДж/моль.

8.10. Массоперенос в пористых электрохимических системах

В прикладной электрохимии большое место занимают пористые системы — как электроды, так и мембранны (равновесные свойства последних рассматривались в разделе 6.8). Пористый электрод представляет собой совокупность твердых частиц с достаточно высокой проводимостью, находящихся между собой в электрическом контакте, и пустот между такими частицами (пор). Во многих случаях пористость необходима для обеспечения высокой истинной поверхности материала при сравнительно небольшом объеме (например, чтобы повысить эффективность работы топливных элементов и других химических источников тока или чтобы увеличить емкость конденсатора, функционирующего за счет обратимого заряжения двойного электрического слоя). Однако существует немало приложений, в которых имеет решающее значение смачиваемость в порах при реализации трехфазных границ электрод/раствор/газ.

В первую очередь это касается электродов, на которых протекают реакции с участием газообразных веществ (*газовые электроды*). Для эффективной работы таких электродов в первую очередь важны количество и распределение участков поверхности, доступных одновременно для раствора и газа. Ниже обсуждаются только сообщающиеся поры, в реальных системах имеются также изолированные от раствора и газа поры, которые не вносят вклада в протекающие процессы. Пористость материала определяется как безразмерное отношение объема порового пространства к общему объему.

Газовые пористые электроды делятся на гидрофильные и гидрофобизированные. Гидрофильный пористый электрод состоит из крупнопористого активного слоя и обращенного к раствору мелкопористого (например, металлического) слоя — его называют запорным. При подготовлении активного слоя к материалу, обладающему необходимым свойством (например, каталитической активностью), добавляют бикарбонат аммония или другой порообразователь. Последний при термообработке разлагается и удаляется, создавая пористую структуру. При работе пористого электрода электрохимически активный газ подают со стороны активного слоя, при этом все мелкие поры в системе остаются заполненными раствором, а крупные — газом. Мелкопористый слой препятствует барботированию газа в раствор, что способствует более полному использованию газообразных реагентов.

В гидрофобизированных пористых электродах оптимальное распределение газа и жидкости в пористом теле достигается введением гидрофобных материалов (например, политетрафторэтилена или полиэтилена). Полимеры одновременно функционируют как связующие для активной массы (дисперсных металлов, металлизированной сажи и т. п., которые, как правило, гидрофильны). Контактирующий с раствором запорный слой делают гидрофильным.

Основной особенностью пористых электродов является неравнодоступность разных участков их поверхности. Поэтому все стадии электродной реакции, включая диффузию, носят распределенный характер, и в общем случае невозможно выделить единую для всех участков электрода лимитирующую стадию. Рассмотрим, например, работу полностью погруженного в раствор электрода. Первой стадией генерации тока является диффузия реагента к внешней поверхности пористого катализатора. Эта стадия называется внешнедиффузионной, ее скорость определяется уравнением

$$|I| = nFD \frac{c^0 - c^s}{\delta} s, \quad (8.10.1)$$

где s — площадь внешней поверхности электрода; δ — толщина внешнего диффузионного слоя.

Если материал электрода представляет собой высокоактивный катализатор, то при достаточно высокой поляризации концентрация вещества у поверхности падает до нуля; тогда генерация тока происходит только на внешней поверхности, и применение пористого электрода вместо гладкого не дает никаких преимуществ.

Если же реакция является достаточно медленной, то концентрация у наружной поверхности близка к объемной (внутрикинетический режим), и при помощи пористого электрода процесс можно существенно интенсифицировать. Действительно, реагент будет при этом диффундировать внутрь пор и вступать на внутренней поверхности электрода в электрохимическую реакцию. Истинная плотность тока при этом будет определяться, с одной стороны, распределением концентраций реагента и продукта внутри пор, а с другой стороны — распределением потенциала по глубине электрода. Поэтому функционирование электрода можно описать уравнением диффузии Фика и уравнением Пуассона для распределения потенциала. Максимальный ток на таком электроде I_{\max} не может превысить предельный внешнедиффузионный ток:

$$|I_{\max}| \leq \frac{nFDsc^0}{\delta}. \quad (8.10.2)$$

Пористые электроды эффективны, если вещество хорошо растворимо в электролите (c^0 велико) или можно создать принудительный поток электролита с растворенным веществом через поры (проточные электроды).

Основная задача теории пористых электродов состоит в вычислении суммарного тока и распределений потенциала и степени превращения реагента по глубине электрода, а также в выявлении основных факторов, влияющих на такие распределения. При расчетах часто используют модель гомогенной изотропной среды, эквивалентной пористой системе; эту среду характеризуют эффективными коэффициентами диффузии. Эти модельные величины необходимо выразить через реальные структурные, транспортные и другие характеристики системы.

В реальных материалах пористая структура может быть охарактеризована как случайная, т. е. определяемая совокупностью пор различной геометрии с широким распределением по размерам. Рассматриваемые ниже модельные подходы к проблеме массопереноса в пористых системах относятся к идеализированным системам с цилиндрическими, плоскими или другими порами вполне определенной геометрии и одинакового размера, а в ряде случаев — к единичным порам.

Для анализа процессов на трехфазной границе в пористом электроде можно использовать простейшую модель единичной поры — частично погруженный в раствор электрод (рис. 8.19). При полном погружении ток процесса с участием газа мал, так как ограничивается диффузией реагента из газовой фазы. При извлечении части электрода длиной l образуется мениск раствора, тем более тонкий, чем больше l . Толщина диффузионного слоя для подводимого газа в мениске мала, так как мала толщина пленки раствора, поэтому поток газа-реагента к поверхности велик. С увеличением l , т. е. по мере извлечения электрода, ток сначала растет медленно, а затем, когда уже сформировался тонкий мениск, — довольно резко. Начиная с некоторых значений l мениск сохраняет неизменную конфигурацию, и ток на непогруженной части при фиксированном потенциале практически не меняется. Но омические потери тока в растворе на непогруженной части тем больше, чем сильнее она удалена от начала мениска. В результате потенциал соответствующих участков электрода все больше приближается к равновесному, и плотность тока

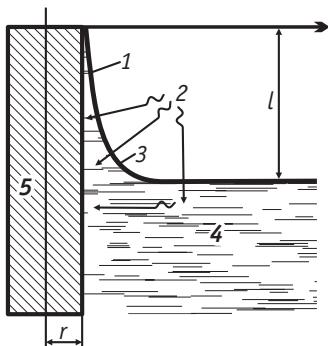


Рис. 8.19. Полупогруженный электрод:

1 — пленка электролита; 2 — газ; 3 — мениск; 4 — раствор; 5 — электрод

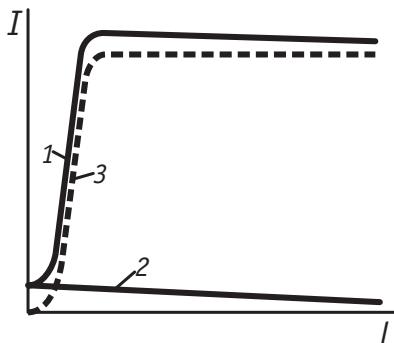


Рис. 8.20. Зависимость тока I на полупогруженном электроде от длины непогруженной части l :

1 — суммарный ток; 2 — ток на погруженной части электрода; 3 — ток на непогруженной части электрода

снижается. Одновременно при увеличении l суммарный ток немного снижается из-за уменьшения поверхности погруженной части. Поэтому зависимость тока на непогруженной части электрода от l в конце концов выходит на предел, хотя протяженность пленки продолжает увеличиваться, а на аналогичной зависимости для суммарного тока наблюдается слабый спад (рис. 8.20). Количественный учет всех этих факторов (М. И. Тёмкин, М. Б. Кнастер) позволяет рассчитывать поляризационную кривую частично погруженного электрода, которая в области высоких перенапряжений отличается от обычной поляризационной кривой: ток на частично погруженном электроде при постоянном l пропорционален корню квадратному из перенапряжения.

Модель частично погруженного электрода и другие модели единичных пор позволяют рассчитывать парциальные токи на той части поверхности пористого электрода, которая контактирует с мениском раствора. Необходимым этапом моделирования является переход к рассмотрению ансамбля пор.

Простейшая модель пористой среды — модель уложенных сфер одинакового радиуса r . Пористость такой системы не зависит от r и определяется только плотностью упаковки, ее минимальное значение (0,259) достигается при гексагональной упаковке, а максимальное (0,476) — при кубической. Удельная поверхность всегда обратно пропорциональна r с коэффициентом, зависящим от геометрии упаковки.

Развиты также различные капиллярные модели, в которых поры рассматриваются как цилиндры. В зависимости от задачи

размер цилиндров выбирают таким образом, чтобы их объем, капиллярные или адсорбционные свойства оказались эквивалентны свойствам реальных пор неправильной формы. Соответствующий поправочный параметр получил название «извилистости» (этот параметр можно, например, определить как усредненное по плоскому сечению отношение истинной длины поры к ее проекции на ту или иную ось).

Рассмотрим простейшее соотношение для эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$ реагента в пористом слое толщиной d в условиях заполнения его неподвижным электролитом, когда все поры — цилиндры одинакового сечения $s_{\text{п}}$ с извилистостью β . По определению $D_{\text{эфф}}$, диффузионный поток в эффективной изотропной среде должен быть равен потоку в реальной пористой среде. Если перепад концентраций в пористом слое составляет $(c^0 - c')$, то диффузионный поток, приходящийся на единицу поверхности, равен $D_{\text{эфф}} \frac{c^0 - c'}{d}$. Истинная длина каждой поры в слое

составляет βd . Если на единицу внешней поверхности приходится N пор, то объем порового пространства составляет $s_{\text{п}} \beta d N$. Следовательно, пористость слоя равна

$$g = \frac{s_{\text{п}} \beta d N}{d} = s_{\text{п}} \beta N. \quad (8.10.3)$$

Диффузионный поток в каждой поре можно выразить через истинный коэффициент диффузии D как $\frac{D(c^0 - c')s_{\text{п}}}{\beta d}$. Поток во всех порах, приходящихся на единицу внешней поверхности, равен $\frac{ND(c^0 - c')s_{\text{п}}}{\beta d}$. Сравнив его с потоком в гомогенной среде, находим:

$$D_{\text{эфф}} = Dg / \beta^2. \quad (8.10.4)$$

При частичном заполнении пор газом эффективный коэффициент диффузии оказывается зависимым уже от двух параметров пористости — общей (g) и так называемой «жидкостной» ($g_{\text{ж}}$) пористости, последняя характеризует отношение объема заполняющей жидкости ко всему объему среды. Решение в этом случае существенно усложняется. Известно и подтверждено для некоторых материалов на опыте, например, такое соотношение:

$$D_{\text{эфф}} = Dg^{3.5} \left(1 - g_{\text{ж}}/g \right). \quad (8.10.5)$$

Перейти от результатов, полученных для модельных монодисперсных систем, к расчетам реальных пористых систем можно с использованием распределений пор по размерам. Если происходит течение жидкости через поры, в соотношения для эффективных коэффициентов диффузии вносятся поправки, зависящие от скорости течения. При широком распределении пор по размерам и форме течение приобретает случайный характер, и его описание требует большого числа модельных допущений. При высоких числах Рейнольдса корректные соотношения, связывающие коэффициент дисперсии скорости течения со средней скоростью, получаются в рамках модели ячеек идеального перемешивания, т. е. в предположении о том, что в объеме каждой из ячеек (пор) концентрация реагента постоянна. В реальных системах для широкого интервала чисел Рейнольдса используется более сложная модель ячеек идеального перемешивания с застойными зонами.

По аналогии с выражениями для эффективных коэффициентов диффузии в различных моделях пористых сред получают выражения для эффективной электропроводности. Экспериментальная проверка таких моделей требует сведений о параметрах реальных пористых сред.

Распределения пор по размерам, называемые *порометрическими кривыми*, можно получить экспериментально различными методами: методом ртутной порометрии (Х. Риттер и Л. Дрейк, 1945 г.); по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами; с помощью электронной и оптической микроскопии; способами капиллярного вытеснения или капиллярной конденсации и др. Наиболее широкий спектр измеряемых радиусов пор (от 20 до 10^6 Å) позволяет измерить ртутная порометрия, которая основана на зависимости давления, при котором не смачивающая твердое тело жидкость (ртуть) может быть введена в поры, от размера пор (соотношение Лапласа). Однако этот метод требует применения больших давлений (тысячи атмосфер) и дает искаженные результаты при амальгамировании металлов. В электрохимических исследованиях для определения порометрических кривых самых разных материалов наибольшее распространение получили методы эталонной порометрии (Ю. М. Волькович и др.). Эти методы основаны на измерении равновесной кривой влагосодержания, т. е. отношения объема поглощенной жидкости к объему тела. В эталонной порометрии используют относительное влагосодержание, т. е. относят величину для исследуемого образца к

аналогичной величине для эталонного образца с известной порометрической кривой.

Зная распределение пор по размерам, легко рассчитать пористость материала и его удельную поверхность. Последнюю определяют часто также по низкотемпературной адсорбции монослоя инертного газа (метод БЭТ, см. раздел 7.5).

В случае мембран, ключевой характеристикой которых является проницаемость, распределение пор по размерам, их форма и другие особенности также являются важнейшими технологическими характеристиками. Подвижность ионов в мембранах в значительной степени определяется степенью их десольватации в мембране и компенсирующими специфическими взаимодействиями с ионогенными фрагментами. Подходы к анализу этих явлений аналогичны развитым в теории полиэлектролитов.

ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Рассмотрим закономерности электрохимических процессов, при протекании которых электродное равновесие нарушается в результате медленного перехода заряженных частиц через границу между электродом и раствором. В то время как стадии подвода и отвода реагирующих веществ не относятся к специфически электрохимическим стадиям, поскольку они характерны для любого гетерогенного процесса, переход заряженных частиц (электронов или ионов) через границу раздела фаз представляет собой специфически электрохимическое явление.

В настоящее время установлено, что стадия переноса заряда в любой электрохимической реакции протекает с конечной скоростью. В отличие от концентрационной поляризации сдвиг потенциала при протекании тока, обусловленный медленностью стадии переноса заряда, называется *электрохимической поляризацией* или *перенапряжением* η . Термин «перенапряжение» нередко используют для обозначения любого вида поляризации. Перенапряжение, возникающее при замедленной стадии переноса заряда, в дальнейшем будет называться *перенапряжением переноса заряда*. Положительными условимся считать катодный ток электрохимической реакции и катодное перенапряжение переноса заряда $\eta = E_p - E$, где E_p — равновесное значение электродного потенциала.

Впервые закономерности стадии переноса заряда были изучены на примере реакции восстановления ионов гидроксония.

Для описания кинетических закономерностей переноса заряженных частиц через границу раздела фаз широко используется теория замедленного разряда.

9.1. Основные уравнения теории замедленного разряда

Предположим, что на электроде протекает реакция, в которой окисленная форма O принимает n электронов и превращается в восстановленную форму R по уравнению



Частица О может быть как нейтральной молекулой, так и ионом. Зарядовое число этой частицы с учетом знака обозначим z_0 . Если зарядовое число частицы R равно z_R , то

$$z_0 - n = z_R. \quad (9.1.1)$$

Одновременно с процессом восстановления O до R идет обратный процесс окисления R до O.

Весьма существенным для дальнейших выводов является допущение, согласно которому изменение зарядового числа реагирующих частиц в реакции (9.1.A) от z_0 до z_R (или, наоборот, от z_R до z_0) происходит в одной элементарной стадии, а не путем последовательного переноса n электронов. Надежно установленных примеров такого одновременного переноса, вообще говоря, не существует. Отсутствие сведений о короткоживущих промежуточных продуктах одноэлектронного восстановления не является аргументом в пользу предположения об $n > 1$, так как время жизни нестабильных промежуточных частиц может быть гораздо меньше характерных времен аналитических методов. Причины, резко снижающие вероятность одновременного переноса двух и более электронов, будут обсуждаться в разделе 9.7, а закономерности многостадийной электрохимической реакции с последовательным переносом через границу раздела n электронов — в разделе 9.3.

Как известно из опыта, скорость химической реакции 1-го порядка в условиях постоянства давления (концентрации) подчиняется уравнению Аррениуса:

$$v = kc \exp\left(-\frac{\Delta G_{\neq}}{RT}\right), \quad (9.1.2)$$

где k — константа скорости; c — концентрация реагента; ΔG_{\neq} — энергия активации.

Специфической особенностью электрохимической реакции является то, что в ней появляется дополнительный параметр, оказывающий влияние на скорость процесса, — потенциал электрода, т. е. гальвани-потенциал на границе металл/раствор $\Delta_p^M \phi$. Сдвиг этого потенциала в сторону более отрицательных значений должен ускорять катодный процесс, снижая его энергию активации, а сдвиг $\Delta_p^M \phi$ в сторону более положительных значений, соответственно, — ускорять анодный процесс. Дальнейшее рассмотрение основано на допущении о линейной зависимости энергий активации катодного и анодного процессов от величины $\Delta_p^M \phi$. Условия, при которых линейность заведомо нарушается, проанализированы ниже в разделе 9.7.

Обозначим скорость катодного процесса (восстановления О с образованием R, реакция (9.1.А)), выраженную в электрических единицах (например, в А/см²), через \bar{i} . Скорость обратного анодного процесса окисления R с образованием О обозначим через \bar{i} . При сделанных допущениях можно записать:

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_O \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right); \quad (9.1.3)$$

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_R \exp\left(\frac{\beta nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right), \quad (9.1.4)$$

где \bar{k} и \bar{k} — константы скорости прямого и обратного процессов; α и β — коэффициенты, отражающие линейную зависимость энергии активации катодного и анодного процессов от $\Delta_p^M \varphi$ (коэффициенты переноса).

В условиях равновесия, когда гальванический потенциал на границе электрод/раствор приобретает свое равновесное значение $\Delta_p^M \varphi_{равн}$,

$$\bar{i}(\Delta_p^M \varphi_{равн}) = \bar{i}(\Delta_p^M \varphi_{равн}) = i_0. \quad (9.1.5)$$

Величину i_0 называют *плотностью тока обмена* (или просто *током обмена*). Она является очень важной кинетической характеристикой стадии переноса заряда, указывающей на степень обратимости электрохимической реакции: чем больше i_0 , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот.

Из уравнений (9.1.3)–(9.1.5) следует:

$$\Delta_p^M \varphi_{равн} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\bar{k}}{\bar{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}. \quad (9.1.6)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением Нернста для равновесного гальванического потенциала в системе (9.1.А), приходим к выводу о том, что

$$\alpha + \beta = 1 \quad \text{и} \quad E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{k}}{\bar{k}}. \quad (9.1.7)$$

Таким образом, в уравнение (9.1.4) вместо коэффициента β можно подставить величину $(1 - \alpha)$.

Измеряемая на опыте плотность катодного тока i представляет собой разность токов прямого и обратного направлений:

$$i = \bar{i} - \bar{i}. \quad (9.1.8)$$

Поэтому если в целом в реакции (9.1.А) наблюдается превращение вещества О в вещество R, то это означает, что $\bar{i} > \bar{i}$. При обратном соотношении $\bar{i} < \bar{i}$ преобладает окисление R до О. Отметим,

что во многих системах \bar{i} и (или) \bar{i}^* можно независимо определить с помощью радиоактивных изотопов¹.

С учетом соотношений (9.1.5) уравнение (9.1.8) можно представить в виде

$$i = i_0 \left[\frac{\bar{i}(\Delta_p^m \phi)}{\bar{i}(\Delta_p^m \phi_{\text{равн}})} - \frac{\bar{i}^*(\Delta_p^m \phi)}{\bar{i}^*(\Delta_p^m \phi_{\text{равн}})} \right]. \quad (9.1.9)$$

Подставляя в него выражения (9.1.3) и (9.1.4) и учитывая, что $\beta = (1 - \alpha)$, получаем

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}, \quad (9.1.10)$$

где величина

$$\eta = \Delta_p^m \phi_{\text{равн}} - \Delta_p^m \phi = E_p - E \quad (9.1.11)$$

представляет собой перенапряжение катодного процесса.

В отличие от недоступных для измерения гальванических потенциалов, электродный потенциал E и его равновесное значение E_p можно измерить относительно любого электрода сравнения, используя принцип трехэлектродной ячейки (см. рис. 7.3). Таким образом, величина перенапряжения η доступна для экспериментального определения.

Если в одну из формул (9.1.5) подставить уравнение (9.1.6), то можно получить следующее выражение для тока обмена:

$$i_0 = nFk^{1-\alpha} \bar{k}^\alpha c_o^{1-\alpha} c_R^\alpha. \quad (9.1.12)$$

Сочетание уравнений (9.1.10) и (9.1.12) определяет зависимость скорости стадии переноса заряда от потенциала (перенапряжения) и концентрации реагирующих веществ в рамках теории Фольмера и Эрдей-Груза (1930 г.). Эта теория, однако, не учитывала влияния строения заряженной межфазной границы на скорость гетерогенных процессов переноса заряда, а потому некоторые ее выводы противоречили эксперименту. Теория замедленного разряда, снимающая указанные ограничения, была развита А. Н. Фрумкиным (1933 г.).

Как было доказано А. Н. Фрумкиным, строение заряженной межфазной границы оказывает влияние на скорость переноса заряда по двум причинам. Во-первых, в уравнения (9.1.3) и (9.1.4)

¹ Так, например, если до начала опыта амальгама цинка содержала радиоактивный изотоп Zn, а в растворе соли $ZnCl_2$ радиоактивных изотопов не было, то в ходе катодной реакции $Zn^{2+} + 2e^- (\text{Hg}) = Zn(\text{Hg})$ раствор также становится радиоактивным, поскольку $\bar{i} \neq 0$. По скорости нарастания радиоактивности раствора можно рассчитать \bar{i} .

должны входить не объемные концентрации реагентов и продуктов, а их концентрации вблизи межфазной границы, где потенциал отличается от объемного значения на величину ψ_1^1 . Во-вторых, энергия активации должна быть связана (в рамках настоящего упрощенного рассмотрения — линейно) не с общим гальваническим потенциалом $\Delta_p^m \phi$, а лишь с той его составляющей ($\Delta_p^m \phi - \psi_1$), которая характеризует падение потенциала в зоне реакции (т. е. в области, в которой непосредственно происходит изменение зарядового числа от z_O до z_R или, наоборот, от z_R до z_O). Кроме того, А.Н.Фрумкин впервые обосновал предположение о линейной зависимости энергии активации от эффективного скачка потенциала (см. ниже), которое справедливо в не слишком широких интервалах перенапряжений.

Таким образом, в рамках теории замедленного разряда, учитывающей строение двойного электрического слоя, справедливы следующие соотношения:

$$\bar{i} = nF\bar{k}_0 c_O^{(\text{адс})} \exp\left[-\frac{\alpha nF(\Delta_p^m \phi - \psi_1)}{RT}\right]; \quad (9.1.13)$$

$$\bar{i} = nF\bar{k}_0 c_R^{(\text{адс})} \exp\left[\frac{\beta nF(\Delta_p^m \phi - \psi_1)}{RT}\right], \quad (9.1.14)$$

где \bar{k}_0 и \bar{k}_0 — имеющие новый смысл константы скорости; $c_O^{(\text{адс})}$ и $c_R^{(\text{адс})}$ — концентрации веществ О и R в адсорбированном состоянии.

Помимо электростатического фактора, оказывающего влияние на концентрацию адсорбированных частиц О и R, необходимо учесть также возможную энергию их специфической адсорбции (соответственно, g_O и g_R), на что впервые было указано Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым (1930 г.). Используя формулу Больцмана, получаем:

$$c_O^{(\text{адс})} = c_O^0 \exp \frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}; \quad c_R^{(\text{адс})} = c_R^0 \exp \frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}. \quad (9.1.15)$$

После подстановки этих выражений в формулы (9.1.13) и (9.1.14) и сравнения полученных уравнений с уравнениями (9.1.3) и (9.1.4) можно заключить, что все ранее полученные

¹ Исторически для этой величины принято название «пси-прим потенциал». В некоторых случаях величину ψ_1 -потенциала можно приравнять потенциальному внешней плоскости Гельмгольца ϕ_2 (см. раздел 7.13). Но в общем случае определение этой величины требует учета строения реакционного слоя, т. е. локализации частиц реагента и продукта и зарядовых распределений в них (см. раздел 9.7).

уравнения будут справедливы, если в них заменить эффективные константы скорости \bar{k} и \tilde{k} на следующие выражения:

$$\bar{k} = \bar{k}_0 \exp \frac{g_O}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}; \quad (9.1.16)$$

$$\begin{aligned} \tilde{k} &= \tilde{k}_0 \exp \frac{g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(-\beta n - z_R)F\psi_1}{RT} = \\ &= \tilde{k}_0 \exp \frac{g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}. \end{aligned} \quad (9.1.17)$$

Последнее равенство в (9.1.17) следует из того, что $\beta = 1 - \alpha$, а $z_R = z_0 - n$.

Подставляя формулы (9.1.16) и (9.1.17) в уравнение (9.1.12), получаем

$$i_0 = nFk_s^0 \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha, \quad (9.1.18)$$

где величина $k_s^0 = \bar{k}_0^{1-\alpha} \cdot \tilde{k}_0^\alpha$ представляет собой так называемую *абсолютную гетерогенную константу скорости*. Поскольку энергии специфической адсорбции g_O и g_R часто оказываются неизвестными, то используют *гетерогенную константу скорости*

$$k_s = k_s^0 \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}, \quad (9.1.19)$$

которая характеризует скорость стадии переноса заряда с учетом специфического взаимодействия реагирующих веществ и продуктов реакции с поверхностью электрода. В табл. 9.1 приведены величины гетерогенных констант скорости восстановления некоторых комплексных ионов на ртутном электроде.

Множитель $\exp \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}$ в формуле (9.1.18) отражает

влияние двойного электрического слоя на скорость стадии переноса заряда (так называемый *psi-прим эффект*). Видно, что характер этого влияния зависит от соотношения знаков z_0 и ψ_1 . Величина

$$k_s^{(\text{изм})} = k_s \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT} \quad (9.1.20)$$

называется *измеряемой* (или *кажущейся*) константой скорости стадии переноса заряда. В зарубежной литературе кажущейся константой скорости (apparent rate constant) часто называют величину, отнесенную к фиксированному значению электродного потенциала. При сопоставлении таких кажущихся констант для

Таблица 9.1. Гетерогенные константы скорости реакций одноэлектронного восстановления некоторых комплексных катионов на ртутном электроде, рассчитанные по данным измерений в водных перхлоратных растворах

Реагент [*]	E^0 (нас.к.э.), В	k_s , см/с
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	-0.180	2
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	+0.015	$5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	-0.460	$2,5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-0.475	$8 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-0.660	$3 \cdot 10^{-6}$

* en — этилендиамин

разных реакций на одном и том же электроде следует учитывать различия равновесных потенциалов, но зато обеспечиваются близкие значения ψ_1 -потенциала (при однотипном молекулярном строении и близких размерах частиц ψ_1 можно считать постоянным). При исследовании восстановления одного и того же реагента на разных электродах сопоставление кажущихся констант скорости позволяет выявлять вклады специфических адсорбционных взаимодействий и электростатических факторов (ψ_1 -эффекта). Именно величину кажущейся константы скорости следует сравнивать с диффузионной константой скорости $k_{\text{диф}}$ (см. раздел 8.8) при сопоставлении скоростей стадий массопереноса и переноса заряда.

Соотношения (9.1.10) и (9.1.18) являются основными уравнениями теории замедленного разряда. Однако приведенный здесь вывод этих уравнений не раскрывает физического смысла абсолютной гетерогенной константы скорости и, кроме того, не является строгим. В самом деле, если $\psi_1 \neq 0$, $g_O \neq 0$ и $g_R \neq 0$, то все эти величины могут зависеть от потенциала электрода. Следовательно, выражение в правой части уравнения (9.1.18) не является током обмена, как это предполагалось при выводе уравнения (9.1.10). Фактически током обмена в этих условиях является частное значение правой части уравнения (9.1.18), полученное путем подстановки ψ_1 , g_O и g_R , отвечающих равновесному потенциальному.

Основные уравнения теории замедленного разряда можно получить, используя представления теории активированного комплекса. Согласно этой теории, скорость всякого химического про-

цесса v определяется частотным фактором kT/h (k — константа Больцмана, h — постоянная Планка), трансмиссионным коэффициентом κ и концентрацией активированного комплекса c_{\neq} :

$$v = \frac{kT}{h} \kappa c_{\neq}. \quad (9.1.21)$$

Чтобы использовать уравнение (9.1.21) для реальной электрохимической системы, в которой протекает прямая реакция (9.1.А), умножим числитель и знаменатель на коэффициент активности активированного комплекса f_{\neq} и на активность вещества О в адсорбированном¹ состоянии $a_O^{(\text{адс})}$. Поскольку $\bar{i} = nFv$, а $a_{\neq} = f_{\neq} c_{\neq}$, то из уравнения (9.1.21) следует:

$$\bar{i} = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_O^{(\text{адс})}}{f_{\neq}} \frac{a_{\neq}}{a_O^{(\text{адс})}}. \quad (9.1.22)$$

Теория абсолютных скоростей реакций предполагает, что между исходным состоянием (вещество О в адсорбционном слое и n электронов в металле) и активированным комплексом A_{\neq} существует равновесие



условие которого можно записать в виде

$$\bar{\mu}_O^{(\text{адс})} + n\bar{\mu}_e^{\text{M}} = \bar{\mu}_{\neq}. \quad (9.1.23)$$

Поскольку активность электронов в данном металле постоянна, т. е. $\bar{\mu}_e^{(\text{M})} = \bar{\mu}_e^{0(\text{M})}$, а $\bar{\mu}_O^{(\text{адс})} = \bar{\mu}_O^{0(\text{адс})} + RT \ln a_O^{(\text{адс})}$ и $\bar{\mu}_{\neq} = \bar{\mu}_{\neq}^0 + RT \ln a_{\neq}$, то из уравнения (9.1.23) следует:

$$\frac{a_{\neq}}{a_O^{(\text{адс})}} = \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_{\neq}^0}{RT} \right), \quad (9.1.24)$$

где $\Delta \bar{G}_{\neq}^0 = \bar{\mu}_{\neq}^0 + \bar{\mu}_O^{0(\text{адс})} - n\bar{\mu}_e^{0(\text{M})}$ — стандартная свободная электрохимическая энергия активации прямого процесса (9.1.А).

Иначе говоря, величина $\Delta \bar{G}_{\neq}^0$ относится к стандартному состоянию и содержит как химическую, так и электрическую составляющие.

Подставляя уравнение (9.1.24) в (9.1.22), находим:

$$\bar{i} = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_O^{(\text{адс})}}{f_{\neq}} \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_{\neq}^0}{RT} \right). \quad (9.1.25)$$

¹ Здесь и далее адсорбированными называются частицы в реакционном слое, вне зависимости от того, является ли адсорбция специфической или связана с электростатическими взаимодействиями.

Аналогичным способом для скорости обратного процесса реакции (9.1.А) можно получить:

$$\bar{i} = nF \frac{kT}{h} \times \frac{a_{\text{R}}^{(\text{адс})}}{f_{\neq}} \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}_{\neq}^0}{RT} \right). \quad (9.1.26)$$

Предположим, что подвод и отвод реагирующих веществ осуществляются значительно быстрее их электрохимических превращений. В этих условиях для нахождения величин $\Delta \bar{G}_{\neq}^0$ и $\Delta \bar{G}^0$ можно воспользоваться приведенной на рис. 9.1 схематической зависимостью электрохимической стандартной свободной энергии системы \bar{G}^0 от «пути реакции». Под координатой реакции следует понимать тот параметр (или совокупность параметров), изменение которого происходит в ходе электродного процесса и сопровождается преодолением некоторого потенциального барьера. Детализация этого понятия дана в разделе 9.7.

Исходное состояние системы I соответствует расположению вещества О в объеме раствора и n электронов в металле. Поскольку одному молю вещества О соответствует n моль электронов, то

$$\bar{G}_I^0 = \bar{\mu}_O^{0(p)} + n\bar{\mu}_e^{0(m)} = \mu_O^{0(p)} + z_O F \phi^{(p)} + n\mu_e^{0(m)} - nF\phi^{(m)}, \quad (9.1.27)$$

где $\phi^{(p)}$ и $\phi^{(m)}$ — внутренние потенциалы соответственно в растворе и в металле.

Переход вещества О в адсорбированное состояние II может быть связан с преодолением некоторого потенциального барьера, вершина которого при медленной стадии переноса заряда должна быть ниже высоты барьера, разделяющего состояния II и III (см. рис. 9.1). Состояние III характеризует адсорбированное вещество R, а состояние IV — вещество R в объеме раствора. По аналогии с уравнением (9.1.27) можно записать:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{II}^0 &= \bar{\mu}_O^{0(\text{адс})} + n\bar{\mu}_e^{0(m)} = \mu_O^{0(\text{адс})} + z_O F \phi^{(\text{адс})} + n\mu_e^{0(m)} - nF\phi^{(m)} = \\ &= \mu_O^{0(p)} - g_O + z_O F \phi^{(\text{адс})} + n\mu_e^{0(m)} - nF\phi^{(m)}; \end{aligned} \quad (9.1.28)$$

$$\bar{G}_{III}^0 = \bar{\mu}_R^{0(\text{адс})} = \mu_R^{0(\text{адс})} + z_R F \phi^{(\text{адс})} = \bar{\mu}_R^{0(p)} - g_R + z_R F \phi^{(\text{адс})}; \quad (9.1.29)$$

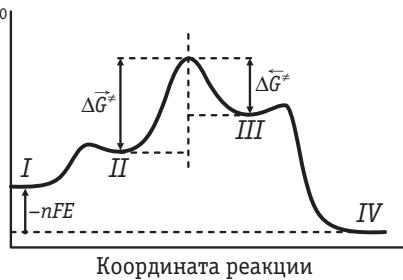


Рис. 9.1. Зависимость электрохимической стандартной свободной энергии системы \bar{G}^0 от пути реакции $O + ne^- \rightleftharpoons R$

$$\bar{G}_{IV}^0 = \bar{\mu}_R^{0(p)} = \mu_R^{0(p)} + z_R F \varphi^{(p)}, \quad (9.1.30)$$

где $g_O = \mu_O^{0(p)} - \mu_O^{0(\text{адс})}$ и $\bar{g}_R = \bar{\mu}_R^{0(p)} - \bar{\mu}_R^{0(\text{адс})}$ — энергии специфической адсорбции; $\varphi^{(\text{адс})}$ — внутренний потенциал в адсорбированном состоянии.

Вопрос об определении энергии активации в электрохимическом процессе впервые возник при изучении реакции разряда ионов H_3O^+ :



Фрумкин (1932 г.) предложил рассматривать эту реакцию как один из вариантов кислотно-основного катализа в рамках теории Брёнстеда. Являющийся донором протона ион H_3O^+ выступает в роли кислоты, а акцептор протона металл M — в роли основания. На основании этой аналогии для реакции (9.1.B) было использовано эмпирическое правило Брёнстеда, согласно которому изменение энергии активации составляет некоторую долю α ($0 \leq \alpha \leq 1$) от изменения теплового эффекта реакции. Распространяя это правило и на свободные энергии Гиббса, получаем:

$$\delta(\Delta\bar{G}_\neq^0) = \alpha(\bar{G}_{III}^0 - \bar{G}_{II}^0). \quad (9.1.31)$$

Используя соотношения (9.1.28), (9.1.29) и учитывая, что $z_R - z_O = -n$, находим:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{III}^0 - \bar{G}_{II}^0 &= (\mu_R^{0(p)} - \mu_O^{0(p)} - n\mu_e^{0(M)}) + (g_O - g_R) + \\ &+ nF(\varphi^{(M)} - \varphi^{(\text{адс})}). \end{aligned} \quad (9.1.32)$$

При электрохимическом равновесии в условиях стандартного состояния $\bar{G}_I^0 = \bar{G}_{IV}^0$, откуда с учетом уравнений (9.1.27) и (9.1.30) следует:

$$\mu_R^{0(p)} - \mu_O^{0(p)} - n\mu_e^{0(M)} = -nF \cdot \Delta_p^M \varphi^0, \quad (9.1.33)$$

где $\Delta_p^M \varphi^0 = \varphi^{(M)} - \varphi^{(p)}$ — стандартное равновесное значение гальванического потенциала для границы раствор/металл, на которой протекает исследуемая электрохимическая реакция.

Подставляя уравнение (9.1.33) в (9.1.32) и учитывая, что

$$\varphi^{(M)} - \varphi^{(\text{адс})} = (\varphi^{(M)} - \varphi^{(p)}) - (\varphi^{(\text{адс})} - \varphi^{(p)}) = \Delta_p^M \varphi - \psi_1,$$

уравнение (9.1.32) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \bar{G}_{III}^0 - \bar{G}_{II}^0 &= (g_O - g_R) + (\Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi^0) - \psi_1 = \\ &= (g_O - g_R) + (E - E^0) - \psi_1, \end{aligned} \quad (9.1.34)$$

где $(E - E^0)$ — измеряемый электродный потенциал, отсчитанный от стандартного электрода сравнения, на котором устанавливается равновесие по реакции (9.1.A).

Из уравнений (9.1.31) и (9.1.34) следует, что энергия активации прямого процесса (9.1.А) равна

$$\Delta\tilde{G}_{\neq}^0 = \Delta\tilde{G}_{\neq}^{00} + \alpha(g_O - g_R) + \alpha nF\Psi_1 + \alpha nF(E - E^0), \quad (9.1.35)$$

где $\Delta\tilde{G}_{\neq}^{00}$ — высота активационного барьера при условии, что $\bar{G}_{II}^0 = \bar{G}_{III}^0$.

Как видно из уравнения (9.1.25), величина тока i кроме энергии активации $\Delta\tilde{G}_{\neq}^0$ определяется также активностью адсорбированного вещества О. Для нахождения $a_O^{(адс)}$ воспользуемся условием равновесия между состояниями I и II ($\bar{\mu}_O^{(p)} = \bar{\mu}_O^{(адс)}$), из которого следует, что

$$\mu_O^{0(p)} + RT \ln a_O + z_O F\varphi^{(p)} = \mu_O^{0(адс)} + RT \ln a_O^{(адс)} + z_O F\varphi^{(адс)}. \quad (9.1.36)$$

Поскольку $\bar{\mu}_O^{0(p)} - \bar{\mu}_O^{0(адс)} = g_O$, а $\varphi^{(адс)} - \varphi^{(p)} = \Psi_1$, то из уравнения (9.1.36) получаем:

$$a_O^{(адс)} = a_O \exp \frac{g_O - z_O F\Psi_1}{RT}. \quad (9.1.37)$$

Подстановка формул (9.1.35) и (9.1.37) в уравнение (9.1.25) дает:

$$\begin{aligned} \bar{i} &= nF \frac{kT}{h} \times \exp \left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{\neq}^{00}}{RT} \right) \cdot \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \times \\ &\times \exp \frac{(\alpha n - z_O)F\Psi_1}{RT} \cdot \frac{a_O}{f_{\neq}} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT} \right] = \\ &= nF k_s^{(изм)} \frac{a_O}{f_{\neq}} \exp \left[-\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT} \right], \end{aligned} \quad (9.1.38)$$

где константа скорости $k_s^{(изм)}$ связана с абсолютной гетерогенной константой скорости k_s^0 уже известными формулами (9.1.19) и (9.1.20), а сама величина $k_s^0 = \frac{kT}{h} \times \exp \left(-\frac{\Delta\tilde{G}_{\neq}^{00}}{RT} \right)$.

Аналогичным способом можно получить выражение для $a_R^{(адс)}$ и энергии активации обратного процесса $\Delta\tilde{G}_{\neq}^0$. После их подстановки в уравнение (9.1.26) получается:

$$\bar{i} = nF k_s^{(изм)} \frac{a_R}{f_{\neq}} \exp \frac{(1-\alpha)nF(E - E^0)}{RT}. \quad (9.1.39)$$

Как нетрудно убедиться, из уравнений (9.1.38) и (9.1.39) при $\bar{i} = \bar{i}$ следует точное уравнение Нернста, в которое входят активности веществ О и R, а не их концентрации:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}. \quad (9.1.40)$$

Поскольку

$$E - E^0 = E - E_p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} = -\eta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}, \quad (9.1.41)$$

то, вводя это выражение в формулы (9.1.38) и (9.1.39), для измеряемого катодного тока разряда после несложных преобразований получаем уравнение

$$i = \bar{i} - \bar{i} = nFk_s^{(изм)} \frac{a_O^{1-\alpha} a_R^\alpha}{f_\neq} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}. \quad (9.1.42)$$

Наконец, свяжем f_\neq с коэффициентами активности $f_O^{(адс)}$ и $f_R^{(адс)}$ веществ O и R в адсорбированном состоянии. Предположим, что соотношение Брёнстеда применимо к некоторому воображаемому процессу перехода от идеальной электрохимической системы, в которой все коэффициенты активности $f_i = 1$, к реальной системе (9.1.A). Если ΔG^0 относится к разности уровней адсорбированных состояний R и O, то для указанного воображаемого процесса $\delta(\Delta G^0) = RT \ln \frac{f_R^{(адс)}}{f_O^{(адс)}}$, а $\delta(\Delta G_\neq^0) = RT \ln \frac{f_\neq}{f_O^{(адс)}}$. Поэтому из условия $\delta(\Delta G_\neq^0) = \alpha \cdot \delta(\Delta G^0)$ следует, что $f_\neq = (f_R^{(адс)})^\alpha (f_O^{(адс)})^{1-\alpha}$ (Л. И. Кришталик).

В общем случае для расчета $a_i^{(адс)}$ и $f_i^{(адс)}$ необходимо использовать изотермы совместной адсорбции компонентов раствора. Однако если заполнение поверхности электрода этими компонентами мало, то в первом приближении

$$f_\neq \approx f_O^{1-\alpha} f_R^\alpha. \quad (9.1.43)$$

Подстановка этой формулы в уравнение (9.1.42) дает

$$i \approx nFk_s^{(изм)} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}, \quad (9.1.44)$$

что соответствует ранее полученному соотношению (9.1.10) при подстановке в него формулы (9.1.18). Уравнение (9.1.44) можно использовать не только для процесса разряда иона гидроксония, но и для любого процесса переноса заряда при условии справедливости соотношения Брёнстеда. Как следует из теории элементарного акта переноса заряда (раздел 9.7), для любого процесса существует конечная ширина интервалов перенапряжения, в

пределах которых с хорошей точностью выполняется соотношение (9.1.31) и, соответственно, справедливо полученное на его основе уравнение (9.1.44). Величина α зависит от значения перенапряжения, с которого начинается указанный интервал. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 9.7.

Специально подчеркнем, что все приведенные выше выкладки относятся к гипотетической ситуации, в которой n электронов переносятся в едином элементарном акте. В реальных системах, как правило, уравнение (9.1.44) следует применять к одноэлектронной лимитирующей стадии, подставляя в него $n = 1$, а в качестве О и R рассматривая именно реагент и продукт в этой стадии. Вопрос о том, какая именно стадия является лимитирующей, требует для каждой реакции специального исследования.

9.2. Поляризационные кривые и импеданс стадии переноса заряда

Итак, уравнение

$$i = nFk_s^{(\text{изм})} \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\Psi_1}{RT} \times \\ \times c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (9.2.1)$$

является основным уравнением классической теории замедленного разряда для реакции типа (9.1.А) в предположении, что все n зарядов (электронов) одновременно переходят через границу раздела электрод/раствор.

В общем виде форма поляризационной кривой, которую описывает уравнение (9.2.1), может быть очень сложной, так как помимо непосредственной зависимости i от $\eta = E_p - E$ функциями потенциала могут являться величины Ψ_1 , g_O , g_R . Если формально использовать это уравнение вне границ применимости соотношения Брёнстеда, то следует также допустить зависимость коэффициента переноса α от перенапряжения. В связи с этим проанализируем вначале уравнение (9.2.1), предполагая, что $\alpha = \text{const}$, $g_O = \text{const}$, $g_R = \text{const}$, а Ψ_1 -потенциал достаточно мал для того, чтобы можно было пренебречь зависимостью Ψ_1 от η . В этих условиях выражение

$$i_0 = nFk_s^0 \exp \frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT} \cdot \exp \frac{(\alpha n - z_0)F\Psi_1}{RT} c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \quad (9.2.2)$$

действительно определяет ток обмена, поскольку i_0 не зависит от потенциала, а поляризационная кривая стадии переноса заряда описывается уравнением

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}. \quad (9.2.3)$$

При выполнении условия $\eta \gg RT/nF \approx 25$ мВ в уравнении (9.2.3) можно пренебречь второй экспонентой, так что

$$i \approx i_0 \exp \frac{\alpha nF\eta}{RT}, \quad (9.2.4)$$

или

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i. \quad (9.2.5)$$

Вводя обозначения $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$ и $b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$, уравнение (9.2.5)

можно представить в виде

$$\eta = a + b \lg i. \quad (9.2.6)$$

Уравнение (9.2.6) было впервые получено в 1905 г. Ю. Тафелем и называется *формулой Тафеля*.

При выделении водорода на ртути в растворах соляной кислоты соотношение (9.2.6) выполняется в интервале плотностей тока по крайней мере от 10^{-7} до 10^{-2} А/см². В химической кинетике крайне редки примеры отсутствия диффузионных ограничений в растворах в столь широком диапазоне скоростей. По наклону тафелевской прямой (прямой в координатах $\eta - \lg i$) можно найти коэффициент переноса α , а затем, учитывая связь a с i_0 , определить ток обмена. При выделении водорода на ртути в растворах HCl были найдены $a = 1,41$ и $b = 0,116$ В при 25°C. Отсюда следует, что $\alpha = 0,5$ и $\lg i_0 = -12,15$, т. е. $i_0 = 7 \cdot 10^{-13}$ А/см².

При больших анодных перенапряжениях ($\eta_a = -\eta \gg RT/F$) из уравнения (9.2.3) следует:

$$i_a = -i \approx i_0 \exp \frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT}, \quad (9.2.7)$$

или

$$\eta_a \approx -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_a. \quad (9.2.8)$$

Уравнение (9.2.8) также имеет вид уравнения Тафеля.

В области малых перенапряжений, где выполняется условие $|\eta| \ll RT/F \approx 25$ мВ, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении (9.2.3) и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$i \approx i_0 \left[1 + \frac{\alpha nF\eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] = i_0 \frac{nF}{RT} \eta, \quad (9.2.9)$$

откуда

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta i. \quad (9.2.10)$$

Величину $\Theta = RT/(i_0 nF)$ называют *сопротивлением стадии переноса заряда*.

Таким образом, вблизи равновесного потенциала по аналогии с законом Ома наблюдается линейная зависимость между η и i .

Из соотношения (9.2.10) видно, что чем больше ток обмена i_0 , тем меньше отклонение потенциала от его равновесного значения при данной плотности тока, и наоборот. Поэтому на основе уравнения (9.2.10) можно дать более строгое определение понятиям идеально поляризуемого и идеально неполяризуемого электродов. Так, идеально поляризуемый электрод — это такой электрод, плотность тока обмена на котором равна нулю: $i_0 = 0$. Если бы не протекали процессы заряжения межфазной границы, любой сколь угодно малый ток вызвал бы бесконечно большое смещение потенциала. Ртутный электрод в водных растворах, тщательно очищенных от примесей деполяризаторов, приближается по свойствам к идеально поляризованному электроду именно потому, что ток обмена реакции выделения водорода (как из молекул H_2O , так и из ионов гидроксония) на этом электроде чрезвычайно мал, а стандартный потенциал для системы Hg^{2+}/Hg имеет большое положительное значение (+0,79 В по н. в. э.).

С другой стороны, идеально неполяризуемый электрод — это электрод, которому отвечает бесконечно большой ток обмена: $i_0 = \infty$. Реальный ток обмена всегда имеет некоторую конечную величину. Но если i_0 оказывается значительно больше протекающего через электрод тока i , то согласно уравнению (9.2.10) изменением потенциала этого электрода можно пренебречь. Так, при условии, что $i \leq 0,0001 i_0$, сдвиг потенциала электрода не должен превышать 2,5 мВ. Поэтому в качестве электродов сравнения обычно выбирают электрохимические системы с достаточно большими токами обмена.

Если $\alpha = 0,5$, то уравнение (9.2.3) приводится к виду

$$i = 2i_0 \operatorname{sh} \frac{nF\eta}{2RT}. \quad (9.2.11)$$

Рассчитанная по формуле (9.2.11) кривая $i - \eta$ симметрична относительно начала координат (рис. 9.2). Пунктиром на рис. 9.2 показаны поляризационные кривые, отвечающие зависимостям от потенциала токов \bar{i} и \bar{i} . При $\eta = 0$ $\bar{i} = \bar{i} = i_0$. При отклонениях α от 0,5 нарушается симметричность i , η -кривой.

Поскольку в широком интервале потенциалов зависимость тока от перенапряжения носит экспоненциальный характер, обычно поляризационную кривую изображают в полулогарифмических координатах (рис. 9.3). Экстраполяция прямолинейных участков кривых для катодного и анодного перенапряжений до $\eta = 0$ позволяет рассчитать ток обмена i_0 .

Рассмотрим теперь форму поляризационных кривых стадии переноса заряда в условиях, когда $\bar{i} \gg i$, $g_0 = \text{const}$, $g_R = \text{const}$ и $\alpha = \text{const}$, а ψ_1 -потенциал в первом приближении равен потенциалу внешней плоскости Гельмгольца. Если общая концентрация электролита c при этом мала, то, как следует из теории двойного электрического слоя (см. раздел 7.12), зависимость величины ψ_1 от потенциала (заряда) электрода и от c проявляется весьма значительно (см. рис. 7.31), а потому за счет фактора $\exp \frac{(an - z_0)F\psi_1}{RT}$ может оказать существенное влияние на форму

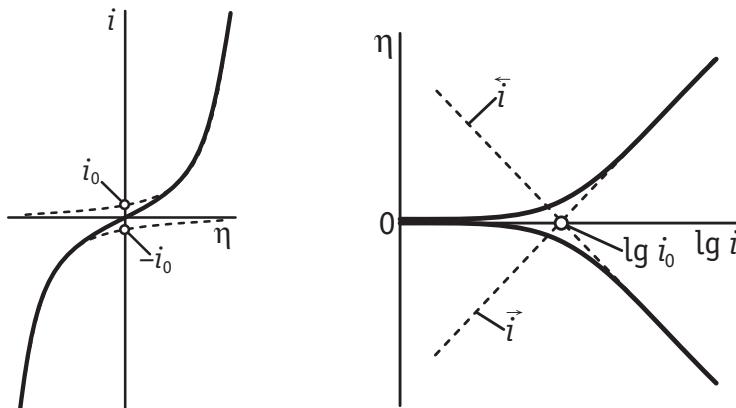


Рис. 9.2. Поляризационная кривая стадии переноса заряда при $g_0 = \text{const}$, $g_R = \text{const}$, $\alpha = 0,5$ и $\psi_1 = \text{const}$

Рис. 9.3. Поляризационная кривая стадии переноса заряда при $g_0 = \text{const}$, $g_R = \text{const}$, $\alpha = 0,5$ и $\psi_1 = \text{const}$ в полулогарифмических координатах

поляризационной кривой. В самом деле, в этих условиях уравнение (9.1.38) можно привести к виду

$$\ln i \approx \ln \bar{i} = \text{const} + \ln c_0 + \frac{(an - z_0)F\psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}. \quad (9.2.12)$$

Результаты модельного расчета по уравнению (9.2.12) при $\alpha n = 0,5$ ($\alpha = 0,5$; $n = 1$) и $z_0 = -2$, т. е. для реакции электровосстановления двухзарядного аниона, представлены на рис. 9.4. Как видно из этого рисунка, при отсутствии влияния заряженной межфазной границы (когда $\psi_1 = 0$) изменение потенциала $\phi_0 = E - E_{q=0}$ от 0,4 до -0,4 В должно было бы вызвать увеличение \bar{i} примерно на 7 порядков. Однако при общей концентрации раствора, равной 0,001 М, в этом интервале потенциалов величина \bar{i} , наоборот, уменьшается приблизительно на 8 порядков. Таким образом, из-за влияния заряженной границы скорость переноса электрона в рассмотренном случае должна измениться в 10^{15} раз. Отметим, что этот результат не является гипотетическим, но в первом приближении соответствует опытным данным для реакции восстановления персульфат-аниона



изучению которой были посвящены работы А. Н. Фрумкина и его школы. Более подробно закономерности реакций электровосстановления анионов будут рассмотрены ниже.

При разряде катионов величины z_0 и αn имеют одинаковые знаки, а потому входящее в уравнение (9.2.12) слагаемое $(\alpha n - z_0)F\psi_1/RT$ оказывается значительно меньшим, чем при электровосстановлении анионов. Так, например, при $\alpha n = 0,5$ то же самое изменение ψ_1 -потенциала, которое в случае $z_0 = -2$ приводило к уменьшению \bar{i} в 10^{15} раз ($\Delta\psi_1 \approx -345$ мВ), при $z_0 = 1$ должно вызвать увеличение \bar{i} лишь в 10^3 раз. Тем не менее, именно анализ экспериментальных данных по восстановлению иона H_3O^+ на поверхности ртутного электрода при-

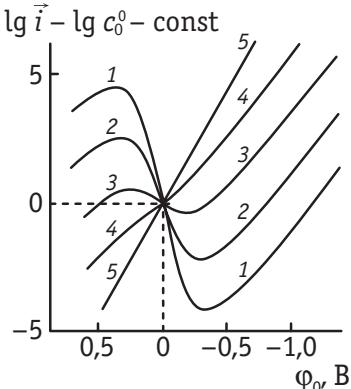


Рис. 9.4. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению теории замедленного разряда при $z_0 = 2$, $\alpha n = 0,5$ и $\psi_1 = \psi_0$ на ртутном электроде в растворах NaF:
1 — 0,001 М; 2 — 0,01 М; 3 — 0,1 М; 4 — 0,9 М; 5 — при $\psi_0 = 0$

вел А. Н. Фрумкина к созданию теории замедленного разряда с учетом ψ_1 -эффекта.

В целях сопоставления с опытом уравнение (9.2.12) удобно переписать в виде

$$\ln \bar{i} + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 = \text{const} + \ln c_0 - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1). \quad (9.2.13)$$

Экспериментальные зависимости тока от потенциала можно представить в форме *исправленной тафелевской зависимости* (и.т.з.) в координатах $\left(\ln \bar{i} + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 \right) - (E - \psi_1)$ (П. Делахей, 1961 г.).

Как следует из уравнения (9.2.13), в рамках теории замедленного разряда такая зависимость должна быть линейной и, кроме того, должна объединять все точки, относящиеся к разным концентрациям фонового электролита. Вместо набора кривых, изображенных на рис. 9.4, в координатах и.т.з. мы получили бы одну общую прямую линию 5. По наклону и.т.з. можно определять величину αn , а по пересечению и.т.з. с осью ординат — константу const, которая связана с гетерогенной константой скорости стадии разряда — ионизации k_s формулой:

$$\text{const} = \ln(nFk_s) + \frac{\alpha n F}{RT} E^0 + \alpha \ln \frac{f_0}{f_R}. \quad (9.2.14)$$

Так как величина const в рамках проводимого рассмотрения не зависит от природы металла, то в отсутствие специфической адсорбции реагентов и продуктов реакции и.т.з. на разных металлах должны совпадать. Процедура построения и.т.з. фактически позволяет внести поправку измеренной плотности тока, имеющую смысл учета ψ_1 -эффекта, т. е. определить, какова была бы скорость процесса при данном потенциале в отсутствие электростатического взаимодействия реагент/электрод. В зарубежной литературе это часто называют «фрумкинской поправкой» (Frumkin correction).

Величины ψ_1 -потенциала, необходимые для построения и.т.з., в первом приближении можно приравнять к соответствующим потенциалам внешней плоскости Гельмгольца, рассчитанным по теории Гуи—Чапмена (см. главу 7). Нелинейность построенных таким образом и.т.з. в рамках теории замедленного разряда свидетельствует либо о наличии в системе специфической адсорбции, либо (даже в отсутствие последней) об отклонениях величины ψ_1 от потенциала внешней плоскости Гельмгольца. Однако вполне вероятной (особенно при обработке данных

для широкого интервала перенапряжений) является ситуация, в которой кинетика процесса не подчиняется теории замедленного разряда в ее классической версии из-за нарушения условия постоянства коэффициента переноса (см. раздел 9.7).

В заключение этого раздела остановимся на импедансе стадии переноса заряда, который, как и поляризационная кривая, определяется основным уравнением (9.2.1). В условиях быстрого подвода и отвода реагирующих веществ концентрации c_O и c_R не зависят от времени, а потому уравнение (9.2.1) оказывается справедливым как в стационарных, так и в нестационарных условиях и может быть использовано для нахождения импеданса стадии переноса заряда, когда ток i и перенапряжение η являются периодическими функциями времени t . В таком случае

$$\frac{di}{dt} = \frac{di}{d\eta} \frac{d\eta}{dt}. \quad (9.2.15)$$

Если амплитуда переменного напряжения V_0 настолько мала, что отрезок поляризационной кривой в интервале $2V_0$ можно считать линейным, то переменный ток i не будет содержать других гармоник, кроме основной частоты колебания потенциала ω . Тогда от уравнения (9.2.15) можно перейти к комплексным амплитудам тока \dot{I} и перенапряжения $\dot{\eta}$:

$$j\omega \dot{I} = j\omega \dot{\eta} \frac{di}{d\eta}, \quad (9.2.16)$$

откуда для импеданса стадии переноса заряда получаем

$$Z = \frac{\dot{\eta}}{\dot{I}} = \left(\frac{di}{d\eta} \right)^{-1}. \quad (9.2.17)$$

При определении производной $di/d\eta$ на основе уравнения (9.2.1) необходимо учитывать зависимость величин g_O , g_R и ψ_1 от потенциала. Однако если адсорбция реагирующего вещества изменяет емкость двойного слоя, а следовательно, зависит от потенциала электрода, то разделение импеданса двойного слоя и импеданса электрохимической реакции оказывается невозможным. Если же предположить, что величины g_O и g_R не зависят от потенциала (в простейшем случае $g_O = g_R = 0$) и концентрация поверхностно-неактивного фонового электролита настолько велика, что можно пренебречь зависимостью ψ_1 от η , то дифференцирование уравнения (9.2.1) по η при $\alpha = \text{const}$ дает:

$$\begin{aligned}
 \frac{di}{d\eta} &= i_0 \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} = \\
 &= \frac{nF}{RT} \left\{ \alpha i_0 \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] + (1-\alpha)i_0 \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} = \\
 &= \frac{nF}{RT} [\alpha \bar{i} + (1-\alpha) \bar{i}].
 \end{aligned} \tag{9.2.18}$$

Подставляя уравнение (9.2.18) в (9.2.17), получаем:

$$Z = \frac{RT}{nF} [\alpha \bar{i} + (1-\alpha) \bar{i}]^{-1}. \tag{9.2.19}$$

Как видно из выражения (9.2.19), замедленное протекание стадии переноса заряда не вызывает сдвига фаз между током и напряжением, т. е. импеданс этой стадии представляет собой активное сопротивление Θ [см. уравнение (9.2.10)]. При больших катодных перенапряжениях, когда $\bar{i} \gg \bar{i}$ и $\bar{i} \approx i$, из уравнения (9.2.19) следует:

$$\Theta = \frac{RT}{\alpha nFi} = \frac{b}{2,3i}, \tag{9.2.20}$$

где b — константа в уравнении Тафеля (9.2.6).

Уравнение (9.2.20) легко проверить экспериментально. Величина Θ рассчитывается из общего импеданса ячейки при заданном потенциале по эквивалентной схеме, приведенной на рис. 9.5, а константа b и плотность тока i , соответствующая заданному потенциалу, определяются из тафелевской прямой $\eta = \lg i$. Опытные данные по выделению водорода из кислых растворов на различных электродах находятся в хорошем согласии с уравнением (9.2.20).

При малых отклонениях от равновесного потенциала, когда $\bar{i} = \bar{i} = i_0$, из уравнения (9.2.10) получаем:

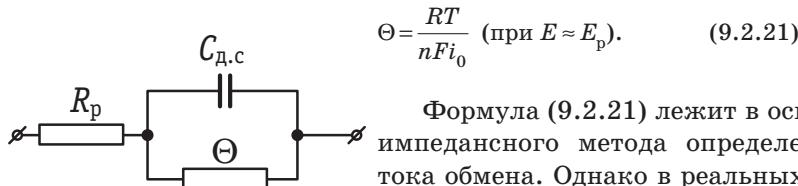


Рис. 9.5. Эквивалентная схема ячейки в условиях лимитирующей стадии переноса заряда:

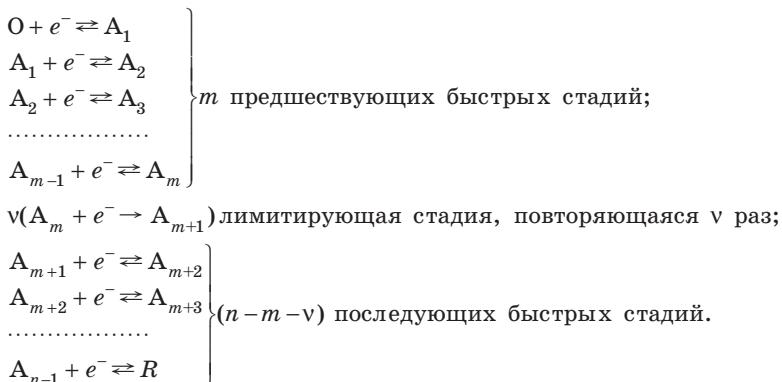
R_p — сопротивление раствора, $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя, Θ — сопротивление стадии переноса заряда

Формула (9.2.21) лежит в основе импедансного метода определения тока обмена. Однако в реальных условиях при $E = E_p$ всегда тот или иной вклад в измеряемый импеданс вносит диффузия электроактивных веществ О и R. Анализ электрохимического импеданса в этих условиях будет проведен в разделе 9.4.

9.3. Электрохимические реакции с последовательным переносом нескольких электронов

До сих пор мы рассматривали закономерности стадии переноса заряда в отрыве от вопроса о реальном стадийном механизме процесса. Фактически все соотношения теории замедленного разряда можно было при этом непосредственно использовать только для двух типов реакции (9.1.А): для $n = 1$ (простейшие реакции одноэлектронного переноса) и для $n > 1$, если лимитирующей стадией является перенос первого электрона. Именно последнему условию удовлетворяют процессы восстановления ионов гидроксония и персульфата на ртути и ртутеподобных металлах. В реальных системах значительно более вероятен последовательный перенос электронов с образованием некоторых промежуточных продуктов и произвольной природой лимитирующей стадии. В этом случае зависимости $\eta - i$ могут иметь ряд особенностей.

Предположим, что на электроде протекает многостадийная реакция, включающая последовательный перенос n электронов, с одной лимитирующей одноэлектронной стадией, причем этой стадии предшествуют m быстрых стадий переноса заряда. Наличие одной лимитирующей стадии означает, что для всех других стадий токи обмена стремятся к бесконечности и, следовательно, наблюдается равновесие между веществами-реагентами и веществами, возникающими в результате протекания этих стадий. Примем также, что медленная стадия должна повторяться v раз, прежде чем образуется одна частица конечного продукта. Величина v для процесса с одной лимитирующей стадией называется *стехиометрическим числом*. Суммарную схему рассматриваемого процесса в общем виде можно представить следующим образом:



Запись коэффициента v в приведенной схеме обусловлена тем, что лимитирующая стадия переноса электрона повторяется v раз.

Так как первая стадия процесса обратима, то концентрацию c_1 вещества A_1 при потенциале E можно определить по уравнению Нернста:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{c_1}, \quad (9.3.1)$$

или

$$c_1 = k_1 c_0 \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right), \quad (9.3.2)$$

где E_1^0 — стандартный потенциал системы O/A_1 ; $k_1 = \exp(E_1^0 F / RT)$ — константа.

Зная концентрацию вещества A_1 , можно аналогичным образом вычислить концентрацию промежуточного вещества A_2 :

$$c_2 = k_2 c_1 \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right) = k_1 k_2 c_0 \exp\left(-\frac{2FE}{RT}\right), \quad (9.3.3)$$

где $k_2 = \exp(E_2^0 F / RT)$.

Учитывая, что в результате m -й стадии получается v частиц промежуточного вещества A_m , находим:

$$c_m^v = k_m c_{m-1} \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right) = \bar{K} c_0 \exp\left(-\frac{mFE}{RT}\right), \quad (9.3.4)$$

где $\bar{K} = \prod_{\gamma=1}^m k_\gamma = \exp\left[\frac{F}{RT} \sum_{\gamma=1}^m E_\gamma^0\right]$ — константа; c_m — концентрация вещества A_m , участвующего в лимитирующей стадии.

Если принять, что $g_O = \text{const}$, $g_R = \text{const}$, а ψ_1 -эффекты отсутствуют, то в соответствии с уравнениями (9.1.38) и (9.3.4) выраженная в электрических единицах скорость лимитирующей стадии в прямом направлении равна:

$$\bar{i}_m = F \bar{k} c_m \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right) = F \bar{k} (\bar{K})^{1/v} c_0^{1/v} \exp\left[-\left(\frac{m}{v} + \alpha\right) \frac{FE}{RT}\right]. \quad (9.3.5)$$

Аналогичным методом можно получить следующее выражение для скорости лимитирующей стадии в обратном направлении:

$$\bar{i}_m = F \bar{k} (\bar{K})^{1/v} c_R^{1/v} \exp\left[\left(\frac{n-m}{v} - \alpha\right) \frac{FE}{RT}\right]. \quad (9.3.6)$$

Поскольку в суммарном процессе происходит перенос n электронов, то общий катодный ток, протекающий в цепи, равен:

$$i = n(\bar{i}_m - \bar{i}_{m'}) = \bar{i} - \bar{i}, \quad (9.3.7)$$

где \bar{i} и \bar{i} — полные токи прямого и обратного процессов.

Соотношение (9.3.7) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} i &= i_0 \left[\frac{\bar{i}(E)}{\bar{i}(E_p)} - \frac{\bar{i}(E_p)}{\bar{i}(E)} \right] = i_0 \left\{ \exp \left[\left(\frac{m}{v} + \alpha \right) \frac{F\eta}{RT} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \exp \left[- \left(\frac{n-m}{v} - \alpha \right) \frac{F\eta}{RT} \right] \right\} = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\bar{\alpha}F\eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\bar{\alpha}F\eta}{RT} \right] \right\}; \end{aligned} \quad (9.3.8)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha; \quad \bar{\alpha} = \frac{n-m}{v} - \alpha; \quad (9.3.9)$$

$$\begin{aligned} i_0 &= ni_{0m} = nF\bar{k}(\bar{K}c_o)^{1/v} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}FE_p}{RT} \right) = \\ &= nF\bar{k}(\bar{K}c_R)^{1/v} \exp \left(- \frac{\bar{\alpha}FE_p}{RT} \right). \end{aligned} \quad (9.3.10)$$

Величины $\bar{\alpha}$ и $\bar{\alpha}$ называются *кажущимися коэффициентами переноса*, в отличие от истинных коэффициентов переноса лимитирующей стадии α и $(1 - \alpha)$. Величина i_0 представляет собой ток обмена суммарного процесса.

Сравнительно простые выражения (9.3.7)–(9.3.10) получаются, если природа лимитирующей стадии не меняется с изменением η . Из уравнения (9.3.8) при этом следует, что при больших катодных и анодных перенапряжениях должна наблюдаться линейная зависимость между η и $\lg i$, наклон которой определяется соответственно величинами $\bar{\alpha}$ и $\bar{\alpha}$:

$$\eta = - \frac{RT}{\bar{\alpha}F} \ln i_0 + \frac{RT}{\bar{\alpha}F} \ln i; \quad (9.3.11)$$

$$\eta = - \frac{RT}{\bar{\alpha}F} \ln i_0 + \frac{RT}{\bar{\alpha}F} \ln |i|. \quad (9.3.12)$$

Поэтому величины $\bar{\alpha}$ и $\bar{\alpha}$ могут быть непосредственно получены опытным путем, что позволяет далее определить стехиометрическое число, так как, согласно (9.3.9),

$$v = \frac{n}{\bar{\alpha} + \bar{\alpha}}. \quad (9.3.13)$$

Истинные коэффициенты переноса α и $(1 - \alpha)$ могут быть вычислены по уравнениям (9.3.9), только если установлены лимитирующая стадия и стехиометрическое число. С другой стороны, при малых перенапряжениях $|\eta| \ll RT/F$ из уравнения (9.3.8) следует:

$$i \approx i_0 \frac{nF\eta}{vRT}, \quad (9.3.14)$$

или

$$v = i_0 \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0}. \quad (9.3.15)$$

Величина $(\partial \eta / \partial i)_{\eta=0}$ называется *поляризуемостью электрода*. Определение стехиометрического числа по уравнению (9.3.15) возможно лишь для процессов с относительно большим током обмена i_0 .

Если в лимитирующей стадии происходит одновременный перенос l электронов, то входящие в уравнение (9.3.8) кажущиеся коэффициенты переноса записываются в виде

$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + l\alpha; \quad \tilde{\alpha} = \frac{n-m}{v} - l\alpha \quad (9.3.16)$$

[ср. с уравнением (9.3.9)]. Отметим, что соотношения (9.3.16) оказываются справедливыми и при $l = 0$, т. е. когда лимитирующей стадией является химическая реакция превращения вещества A_m в A_{m+1} . Все полученные выше уравнения справедливы только в том случае, если выполняются лежащие в их основе соотношения теории замедленного разряда для лимитирующей стадии. В широком интервале перенапряжений последние могут нарушаться или, иными словами, быть лишь формально применимыми при условии непостоянства α .

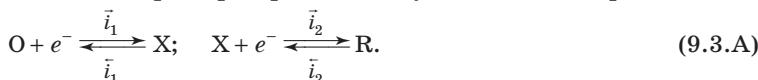
Экспериментальное обоснование стадийного механизма для процесса с единственной лимитирующей стадией встречает определенные трудности. Действительно, соотношение (9.3.13) справедливо и при условии, если все n электронов переносятся непосредственно в одной стадии со стехиометрическим числом v . Токи обмена суммарного процесса, полученные экстраполяцией катодного и анодного тафелевских участков, должны совпадать друг с другом, с током, рассчитанным по уравнению (9.3.15), и с измеренным независимым методом при равновесном потенциале. Но аналогичные заключения справедливы также и для одностадийного процесса. Сделать надежные заключения о стадийности можно лишь на основе сопоставления величин кажущихся коэффициентов переноса ($\bar{\alpha}/\tilde{\alpha}$), полученных при одном и том же η из независимых измерений¹. Как следует из уравнений (9.3.9),

¹ Если $\bar{i} \gg \tilde{i}$, то $\bar{\alpha}$ получают из наклона тафелевской зависимости, а $\tilde{\alpha}$ — из величин \tilde{i} , найденных методом радиоактивных индикаторов. Если же $\bar{i} \ll \tilde{i}$, то наклон тафелевской зависимости определяет $\tilde{\alpha}$, а для нахождения \bar{i} и $\bar{\alpha}$ необходимо использовать изотопные измерения.

$$\frac{\bar{\alpha}}{\alpha} = \frac{m + v\alpha}{n - m - v\alpha}. \quad (9.3.17)$$

Зная величину v [из соотношения (9.3.13)] и учитывая, что $0 < \alpha < 1$, можно найти интервалы изменения $\bar{\alpha}/\alpha$ для различных заданных значений m : $m = 0$ — лимитирующая первая стадия, $m = 1$ — лимитирующая вторая стадия и т. д. Опытные значения $\bar{\alpha}/\alpha$ попадают в один из этих интервалов и тем самым указывают лимитирующую стадию исследуемого процесса. Этот подход дает наиболее определенную информацию в том случае, если коэффициент переноса лимитирующей стадии можно оценить независимо (например, если условия эксперимента отвечают низким перенапряжениям, α не слишком сильно отличается от 0,5). Именно в таком предположении соотношение (9.3.17) использовалось в систематических исследованиях стадийного восстановления полизарядных ионов металлов (В. В. Лосев и сотр.).

В реальных условиях при пропускании тока в той или иной степени нарушается равновесие всех последовательных стадий переноса электрона. Поэтому закономерности процессов оказываются более сложными, чем рассмотренные выше. В качестве простейшего примера приведем двухстадийный процесс типа



Для скоростей каждой из стадий можно записать следующие выражения:

$$i_1 = \bar{k}_1 c_O \exp\left(-\frac{\alpha_1 F E}{R T}\right) - \bar{k}_1 c_X \exp\left(\frac{(1-\alpha_1) F E}{R T}\right); \quad (9.3.18)$$

$$i_2 = \bar{k}_2 c_X \exp\left(-\frac{\alpha_2 F E}{R T}\right) - \bar{k}_2 c_R \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) F E}{R T}\right). \quad (9.3.19)$$

При равновесии $i_1 = i_2 = 0$, и для токов обмена i_{01} и i_{02} соответствующих стадий получаем:

$$i_{01} = \bar{k}_1 c_O \exp\left(-\frac{\alpha_1 F E_p}{R T}\right) = \bar{k}_1 c_X^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha_1) F E_p}{R T}\right); \quad (9.3.20)$$

$$i_{02} = \bar{k}_2 c_X^0 \exp\left(-\frac{\alpha_2 F E_p}{R T}\right) = \bar{k}_2 c_R \exp\left(\frac{(1-\alpha_2) F E_p}{R T}\right), \quad (9.3.21)$$

где c_X^0 — равновесная концентрация вещества X.

В стационарных условиях скорости последовательных стадий равны: $i_1 = i_2$. Следовательно, общий ток i в цепи равен удвоенному току любой из стадий. Поэтому из уравнений (9.3.18)–(9.3.21) можно получить:

$$i = 2i_{01} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT} \right) - \frac{c_X}{c_X^0} \exp \left[-\frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT} \right] \right\} = \\ = 2i_{02} \left\{ \frac{c_X}{c_X^0} \exp \left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT} \right) - \exp \left[-\frac{(1-\alpha_2)F\eta}{RT} \right] \right\}. \quad (9.3.22)$$

Исключая из двух последних выражений величину c_X / c_X^0 , находим:

$$i = 2 \frac{\exp \left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)F\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2)F\eta}{RT} \right]}{\frac{1}{i_{01}} \exp \left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT} \right) + \frac{1}{i_{02}} \exp \left[-\frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT} \right]}. \quad (9.3.23)$$

Таким образом, форма поляризационной кривой рассматриваемой электрохимической реакции не зависит от стационарной концентрации промежуточного вещества X.

Зависимость i от η , описываемая уравнением (9.3.23), не может быть сведена к уравнению типа (9.3.8). При достаточно больших катодных и анодных перенапряжениях уравнение (9.3.23) переходит соответственно в уравнения

$$i = 2i_{01} \exp \left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT} \right), \quad (9.3.24)$$

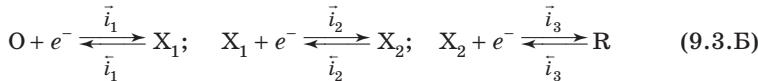
$$i = -2i_{02} \exp \left[-\frac{(1-\alpha_2)F\eta}{RT} \right], \quad (9.3.25)$$

из которых следует, что на поляризационных кривых при больших $|\eta|$ должны наблюдаться тафелевские участки с тангенсами углов наклона, определяемыми α_1 и $(1 - \alpha_2)$. Экстраполяция этих участков до $\eta = 0$ позволяет определить i_{01} и i_{02} . Поскольку величины i_{01} и i_{02} в общем случае не совпадают друг с другом, то несовпадение точек пересечения экстраполированных тафелевских участков с прямой $\eta = 0$ можно рассматривать в качестве критерия стадийного протекания процесса со сравнимыми скоростями последовательных стадий. Если $\alpha_1 \neq \alpha_2$, то дополнительным критерием служит неравенство $\alpha_1 + (1 - \alpha_2) \neq 1$. Условность перечисленных критериев связана с возможным непостоянством коэффициентов переноса отдельных стадий в широком интервале перенапряжений.

Анализ уравнения (9.3.23) показывает, что при $i_{01} < i_{02}$ на анодных, а при $i_{01} > i_{02}$ на катодных кривых должны наблюдаться изломы, отвечающие переходу от одной лимитирующей ста-

дии к другой. Такие изломы являются критериями стадийности процесса переноса заряда через границу электрод/раствор.

Уравнения для зависимости i от η в случае трехстадийного процесса типа



оказываются еще более громоздкими, нежели уравнение (9.3.23). Но качественный вывод о форме поляризационной кривой, соответствующей процессу (9.3.Б), можно сделать на основании следующих соображений.

В соответствии с уравнениями (9.3.8) и (9.3.9) построим вначале парциальные зависимости η от $\ln \bar{i}_k$ и η от $\ln \bar{i}_k$, последовательно предполагая, что в процессе (9.3.Б) лимитирующей является первая ($k = 1, m = 0$), вторая ($k = 2, m = 1$) и третья ($k = 3, m = 2$) стадии. Как следует из уравнений (9.3.8) и (9.3.9), наклон линейных зависимостей η от $\ln \bar{i}_k$, равный $RT/\bar{\alpha}_k F$, будет тем больше, чем меньше m , а отрицательный наклон аналогичных зависимостей η от $\ln \bar{i}_k$, равный $RT/\bar{\alpha}_k F$, наоборот, тем меньше, чем меньше m . Разные наклоны прямых для разных стадий неизбежно приведут к тому, что эти прямые пересекутся. Аналогичным образом должны пересечься относящиеся к разным стадиям линейные зависимости η от $\ln \bar{i}_k$. В то же время кривая зависимости η от логарифма абсолютной величины суммарного (измеряемого) тока будет огибать линейные парциальные зависимости, соответствующие при этом минимальным значениям $\ln \bar{i}_k$ — для катодного процесса ($\eta > 0$) или минимальным значениям $\ln \bar{i}_k$ — для анодного, где, по условию выбора знаков, $\eta < 0$. Таким образом, на кривой η , $\ln |i|$ должны будут наблюдаться изломы, соответствующие переходу от одной лимитирующей стадии к другой. Расположение этих изломов и, следовательно, форма общей поляризационной кривой будут определяться соотношениями токов обмена i_{01} , i_{02} и i_{03} для процесса (9.3.Б).

Из шести возможных случаев

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) $i_{01} < i_{02} < i_{03};$ | 2) $i_{01} < i_{03} < i_{02};$ | 3) $i_{02} < i_{01} < i_{03};$ |
| 4) $i_{02} < i_{03} < i_{01};$ | 5) $i_{03} < i_{01} < i_{02};$ | 6) $i_{03} < i_{02} < i_{01}$ |

случаи 1 и 3 графически представлены на рис. 9.6 (соответственно, *a* и *б*). Как видно из рис. 9.6, *a*, для случая 1 характерны отсутствие изломов на катодной ветви поляризационной кривой и наличие двух изломов на анодной ветви (при $\eta < 0$). При этом первый излом соответствует переходу от лимитирующей

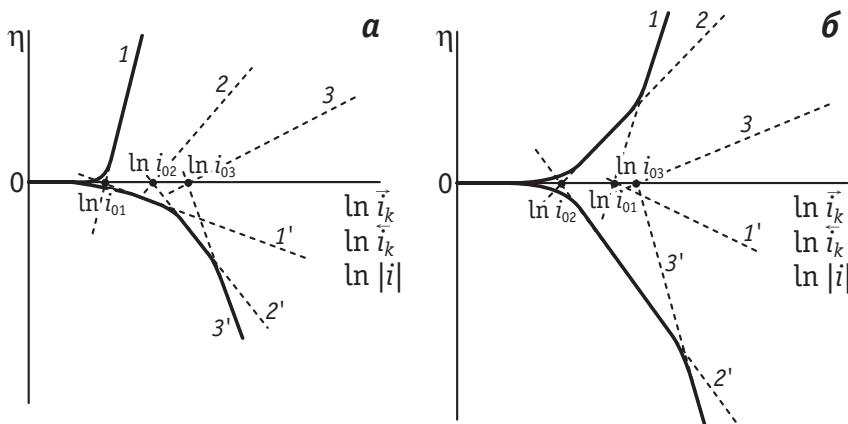


Рис. 9.6. Поляризационные кривые для реакции (9.3.Б) при условиях $i_{01} < i_{02} < i_{03}$ (а) и $i_{02} < i_{01} < i_{03}$ (б):

1–3 — парциальные зависимости η от $\ln \vec{i}_k$ для значений k , соответственно равных 1, 2 и 3;
 1'–3' — парциальные зависимости η от $\ln \vec{i}_k$ для значений k , соответственно равных 1, 2 и 3.
 Сплошные линии — зависимости η от $\ln |i|$

стадии окисления X_1 до О к лимитирующей стадии окисления X_2 до X_1 , а второй — переходу к лимитирующей стадии окисления R до X_2 . В случае 3, как видно из рис. 9.6, б, на катодной и анодной ветвях поляризационной кривой имеется по одному излому. При этом излом на катодной ветви с ростом $|\eta|$ соответствует переходу от лимитирующей стадии восстановления X_1 до X_2 к лимитирующей стадии восстановления О до X_1 , а излом на анодной ветви с ростом η — переходу от лимитирующей стадии окисления X_2 до X_1 к лимитирующей стадии окисления R до X_2 . Аналогичные графики нетрудно построить и для остальных случаев, определяемых соотношением токов обмена i_{01} , i_{02} и i_{03} .

Из рис. 9.6 видно также, что увеличение двух токов обмена (из трех) до бесконечности приводит к бесконечно большому сдвигу вправо соответствующих прямых линий (парциальных поляризационных кривых). В этих условиях во всем интервале перенапряжений остается только одна лимитирующая стадия, как это и предполагалось при выводе уравнения (9.3.8). Хотя в реальных системах токи обмена всех стадий конечны, такую ситуацию тем не менее можно наблюдать в случае, когда положения изломов на поляризационных кривых выходят за пределы области η , доступной для измерений.

При наличии ψ_1 -эффектов установление механизма многостадийных реакций сильно усложняется. Поэтому изучение механизма таких реакций целесообразно проводить в растворах с большим постоянным избытком поверхностно-неактивного электролита. Закономерности многостадийных процессов становятся также более сложными, если необходимо учитывать заполнение поверхности электрода исходными веществами, промежуточными или конечными продуктами реакции.

9.4. Методы изучения стадии переноса заряда в условиях смешанной кинетики

Трудности изучения стадии переноса заряда 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:

$$i = \bar{i}_{\text{cm}} - \bar{i}_{\text{cm}}^*. \quad (9.4.1)$$

Но отличие токов \bar{i}_{cm} и \bar{i}_{cm}^* от прямого (\bar{i}) и обратного (\bar{i}^*) токов стадии переноса заряда состоит в том, что в реакции типа (9.1.А) они пропорциональны концентрациям веществ О и R у поверхности электрода (c_O^s и c_R^s), тогда как токи \bar{i} и \bar{i}^* пропорциональны объемным концентрациям c_O^0 и c_R^0 соответственно. Таким образом,

$$i = \bar{i} - \bar{i}^* = i_0 \left\{ \frac{c_O^s}{c_O^0} \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \frac{c_R^s}{c_R^0} \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}, \quad (9.4.2)$$

где i_0 выражается формулой (9.1.18), а η — смешанное перенапряжение, обусловленное как концентрационной поляризацией, так и медленностью стадии переноса заряда.

Входящие в уравнение (9.4.2) 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

$$\frac{c_0^s}{c_0^0} = 1 - \frac{i}{i_d^{(O)}}, \quad \frac{c_R^s}{c_R^0} = 1 + \frac{i}{i_d^{(R)}}, \quad (9.4.3)$$

где знак «плюс» во второй формуле обусловлен тем, что положительный катодный ток i приводит к увеличению c_R^s по сравнению с c_R^0 (см. главу 8). Тогда уравнение (9.4.2) принимает форму неявной зависимости i от η :

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left[-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] \right], \quad (9.4.4)$$

где $i_d^{(O)}$ и $i_d^{(R)}$ — абсолютные значения предельных диффузионных токов по веществам О и R.

Рассчитанные по уравнению (9.4.4) поляризационные кривые при $\alpha = 0,5$, $n = 1$ и различных значениях тока обмена приведены на рис. 9.7. Если $i_0 \rightarrow \infty$, то получается обратимая катодно-анодная волна (кривая 1), свойства которой определяются закономерностями диффузионной кинетики. Для анализа средней части кривых вида 2 на рис. 9.7, где $|i| < i_d^{(O)}, i_d^{(R)}$, уравнение (9.4.4) удобно преобразовать к виду

$$\ln i - \ln \left[\left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) - \left(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left(-\frac{n F \eta}{RT} \right) \right] = \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta. \quad (9.4.5)$$

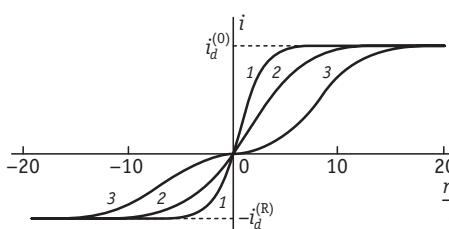


Рис. 9.7. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (9.4.4) при $\alpha = 0,5$ и различных значениях тока обмена:

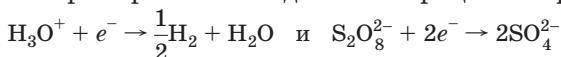
$$1 - i_0 \rightarrow \infty; 2 - i_0 = 0,2 i_d^{(O)}; 3 - i_0 = 0,02 i_d^{(O)}; \\ i_d^{(R)} = 0,6 i_d^{(O)}$$

Как следует из уравнения (9.4.5), 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 .

В условиях сильной необратимости, когда $i_0 \ll i_d$ (см. рис. 9.7, 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 (9.4.4) получаем:

$$i = \bar{i} \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right), \quad \text{или} \quad \bar{i} = \frac{i i_d^{(O)}}{i_d^{(O)} - i}. \quad (9.4.6)$$

Формула (9.4.6) позволяет рассчитать ток переноса заряда \bar{i} из измеряемого тока i , который можно регистрировать, например, при помощи вращающегося дискового электрода или полярографическим методом¹. Таким образом, для электродных процессов с низкими значениями гетерогенных констант скорости ($k_s^{(\text{изм})} \ll 10^{-5}$ см/с) стадия переноса заряда может быть изучена обычными методами снятия поляризационных кривых. В качестве примера таких медленных процессов приведем реакции



на электродах из ртути, свинца, висмута и кадмия.

Если же энергия активации стадии переноса заряда относительно мала и константа скорости $k_s^{(\text{изм})}$ превышает 10^{-3} см/с, то поляризационные кривые, измеренные при помощи обычного полярографического метода, практически полностью определяются закономерностями массопереноса и не могут дать количественной информации о кинетике стадии переноса заряда. В этих условиях для ее изучения 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 ($|\eta| \ll RT/nF$; $i \ll i_d^{(0)}$; $i_d^{(R)}$) уравнение (9.4.4) можно преобразовать к виду

$$i \approx i_0 \left(\frac{nF\eta}{RT} - \frac{i}{i_d^{(0)}} - \frac{i}{i_d^{(R)}} \right), \quad (9.4.7)$$

если разложить экспоненты в ряд, ограничиться двумя членами разложений и пренебречь произведениями $\frac{i}{i_d^{(0)}} \frac{\alpha nF\eta}{RT}$, $\frac{i}{i_d^{(R)}} \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}$.

Из (9.4.7) следует, что

$$\eta \approx i \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_d^{(0)}} + \frac{1}{i_d^{(R)}} \right). \quad (9.4.8)$$

Уравнение (9.4.8) лежит в основе всех релаксационных методов. Как следует из этого уравнения, при малых отклонениях от равновесия общее перенапряжение электрохимического процесса

¹ Полярографические токи не являются стационарными, а потому формулы (9.4.3), (9.4.4) и (9.4.6) в этих условиях оказываются приближенными. Для точного расчета \bar{i} на основе полярографических данных необходимо пользоваться строгой теорией необратимых полярограмм.

η аддитивно складывается из перенапряжения стадии переноса заряда $\eta_p = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$ и диффузионного перенапряжения

$$\eta_{\text{дифф}} = i \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_d^{(O)}} + \frac{1}{i_d^{(R)}} \right),$$

т. е. 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, и из уравнения (9.4.8) следует, что общее перенапряжение $\eta \rightarrow \eta_p = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$. Это позволяет определить ток обмена для реакций,

$$\lg i_0 = \lg (nFk_s^{(\text{изм}))} + (1 - \alpha) \lg c_0^0 + \alpha \lg c_R^0. \quad (9.4.9)$$

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 $[\lg(nFk_s^{(\text{изм}))} + \alpha \lg c_R^0}]$, — величину $k_s^{(\text{изм})}$. После этого с учетом строения двойного электрического слоя по уравнению (9.1.20) может быть рассчитана гетерогенная константа скорости k_s .

Рассмотрим принципиальные основы некоторых релаксационных методов.

Импульсный потенциостатический метод. В этом методе, называемом также хроноамперометрическим, при помощи потенциостата потенциал электрода резко смещается от равновесного значения E_p на несколько милливольт и затем поддерживается постоянным (рис. 9.8, а). Соответствующее изменение тока показано на рис. 9.8, б. После установления заданного $E = \text{const}$ (в современных потенциостатах это время $\approx 10^{-6} \div 10^{-7}$ 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, как следует из теории метода, зависимость тока от времени подчиняется уравнению

$$i = \frac{\eta}{\Theta} (1 - k\sqrt{t}), \quad (9.4.10)$$

где η — заданное смещение потенциала;
 $\Theta = \frac{RT}{i_0 n F}$ — сопротивление стадии переноса заряда; k — коэффициент, определяемый формулой

$$k = \frac{2i_0}{\sqrt{\pi} n F} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (9.4.11)$$

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. 9.8, а). В результате происходит смещение потенциала относительно его равновесного значения, которое обусловлено: 1) омическим падением потенциала iR (i — высота импульса тока, R — омическое сопротивление раствора); 2) перенапряжением стадии переноса заряда; 3) концентрационной поляризацией; 4) заряжением 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

$$\eta = \Theta i (1 + k\sqrt{t} - pC), \quad (9.4.12)$$

где t — время с момента подачи импульса тока (оно должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ с); C — емкость двойного слоя;

$$p = i_0 \frac{RT}{n^3 F^3} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right)^2, \quad (9.4.13)$$

а коэффициент k определяется по формуле (9.4.11).

Как следует из уравнения (9.4.12), зависимость η от времени, представленная в координатах η — \sqrt{t} , дает прямую линию, экст-

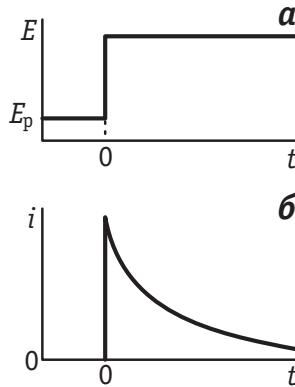


Рис. 9.8. Зависимость потенциала (а) и тока (б) от времени в импульсном потенциостатическом методе

раполяция которой к $\sqrt{t} = 0$ определяет $\Theta i(1 - pC)$. Если измерения проводятся с концентрациями c_s^0 и c_R^0 порядка 0,01 М, то для относительно медленных реакций ($k_s^{(\text{изм})} = 2 \cdot 10^{-2}$ см/с) значением pC можно пренебречь по сравнению с единицей. В этих условиях из $\eta_{t \rightarrow 0}$ можно непосредственно определить сопротивление стадии переноса заряда $\Theta \approx \eta_{t \rightarrow 0} / i$ 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 заряжение 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. 9.9, а. Первый импульс i_1 длительностью t_1 (порядка нескольких микросекунд) служит для заряжения 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 $(d\eta/dt)_{t_1} = 0$ (сплошная кривая на рис. 9.9, 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. 9.9, б пунктиром 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

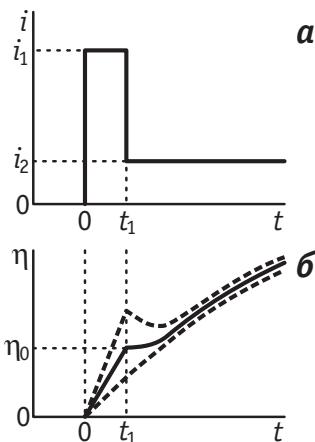


Рис. 9.9. Зависимость тока (а) и перенапряжения (б) от времени в двухимпульсном гальваностатическом методе

a

и повторяют операцию при другой длительности первого импульса. В результате получают экспериментальную зависимость η_0 от t_1 . Эта зависимость должна удовлетворять уравнению

$$\eta_0 = \Theta i_2 \left(1 + \frac{2}{3} k \sqrt{t_1} \right), \quad (9.4.14)$$

где i_2 — высота второго импульса; коэффициент k рассчитывается по формуле (9.4.11).

Таким образом, экстраполяция линейной зависимости $\eta_0 = \sqrt{t_1}$ к $t_1 = 0$ позволяет определить сопротивление стадии переноса заряда и, следовательно, ток обмена $i_0 = RT / (\Theta nF)$.

Кулоностатический метод. Принцип этого метода состоит в том, что заряд электрода, который до этого находился при равновесном потенциале, резко изменяется на определенную величину Δq . Инжекция в электрохимическую систему заряда Δq достигается соединением электрода с эталонным конденсатором, предварительно заряженным до определенной разности потенциалов, либо кратковременным импульсом тока: $\Delta q = i\Delta t$. В результате этого потенциал электрода резко смещается относительно E_p на величину $\eta_0 = \Delta q / C$, где C — емкость двойного слоя. Затем по мере протекания электрохимической реакции потенциал постепенно возвращается к своему равновесному значению. Теория кулоностатического метода показывает, что в интервале времени $10^{-6} \text{ с} \leq t \leq 10^{-3} \text{ с}$ зависимость перенапряжения от времени описывается уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\Theta C}\right), \quad (9.4.15)$$

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 $1/(\Theta C)$, 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 одним из способов, описанных выше в разделе 7.4, измеряют омическую и емкостную составляющие электродного импеданса. При этом электродный импеданс моделируют эквивалентной схемой, представленной на рис. 9.10, где R_p и $C_{d.c}$ — зависящие от частоты переменного тока компоненты электродного импеданса, которые отражают наличие стадий массопереноса и переноса заряда. 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 $C_{d.c}$ из суммарного электродного импеданса можно определить экспериментальную зависимость сопротивления

R_s и емкости C_s от частоты R_p — сопротивление раствора; $C_{d.c}$ — емкость двойного слоя; C_s — емкость; R_s — сопротивление

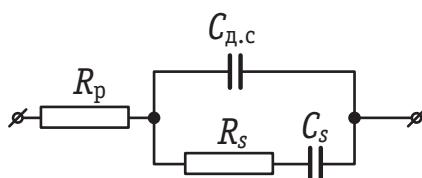


Рис. 9.10. Эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки:

менной литературе часто употребляется термин «электрохимическая спектроскопия импеданса» (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), поскольку развертка по частоте рассматривается как аналог развертки по энергии в других видах спектроскопии.

Импеданс последовательного соединения R_s и C_s , равный $R_s - j/(C_s \omega)$, отражает сумму импеданса стадии переноса заряда Θ и импеданса Варбурга, равного $(1-j)W/\sqrt{\omega}$ (см. раздел 8.6). Отсюда следует, что

$$R_s = \Theta + \frac{W}{\sqrt{\omega}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{C_s \omega} = \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad (9.4.16)$$

где W — постоянная Варбурга, которая равна

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_o^0 \sqrt{D_o}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (9.4.17).$$

Согласно формулам (9.4.16), зависимости R_s и $\frac{1}{C_s \omega}$ от $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ пред-

ставляют собой две параллельные прямые линии, как это показано на рис. 9.11. Экстраполяция прямолинейной зависимости

$R_s = \Theta + \frac{W}{\sqrt{\omega}}$ от $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ к бесконечно большой частоте $\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} = 0\right)$

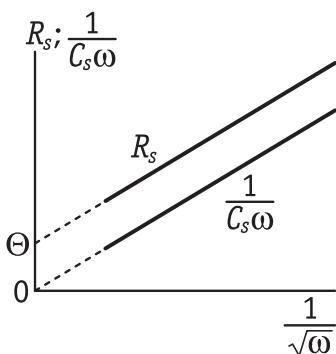


Рис. 9.11. Зависимость составляющих фараадеевского импеданса от частоты переменного тока в условиях медленного разряда и медленной диффузии

позволяет определить Θ и, следовательно, рассчитать ток обмена i_0 . Физический смысл такой экстраполяции состоит в том, что при $\omega \rightarrow \infty$, когда время внесения возмущений в диффузионный слой стремится к нулю, скорость диффузионной стадии оказывается бесконечно большой, что позволяет измерить скорость стадии переноса заряда.

При анализе данных импеданса широко используется построение в комплексной плоскости. На графике-годографе¹ импеданса по оси абсцисс откладывают активную состав-

¹ Термин «годограф» для диаграмм в комплексной плоскости принят в основном в литературе на русском языке. В зарубежных работах для аналогичных графиков используют названия impedance diagram, Cole-Cole diagram или Nyquist diagram.

ляющую импеданса $\text{Re}(Z)$, а по оси ординат — реактивную $-\text{Im}(Z)$ (рис. 9.12). Каждой частоте отвечает на таком годографе какая-либо точка. Рассмотрим типичный годограф, отвечающий обсуждаемой эквивалентной схеме (на рис. 9.12 она составлена

непосредственно из элементов простейшей эквивалентной схемы процесса переноса заряда

противления реакции и импеданса Варбурга). В высокочастотной области годограф представляет собой фрагмент полуокружности, максимуму которой отвечает условие $\omega = \frac{1}{\Theta C_{\text{д.с}}}$, а радиус окружности равен $\Theta/2$. Это

позволяет определять оба параметра — Θ и $C_{\text{д.с}}$. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок равен сопротивлению раствора. В низкочастотной области имеется линейный участок с углом наклона 45° , отвечающий импедансу Варбурга. При исследовании реальных систем, отвечающих более сложным эквивалентным схемам, как правило, наблюдаются некоторые отклонения от такого идеального хода годографов, особенно в низкочастотной области. Однако если удается выделить фрагмент полуокружности, его с помощью определенных процедур и тестовых опытов можно использовать для определения тока обмена.

В импедансном методе предполагается, что при наложении на границу электрод/раствор синусоидальной разности потенциалов $V_0 \sin \omega t$ в цепи протекает переменный ток только с той же самой частотой ω . Из сопоставления уравнений (9.2.3) и (9.2.10) следует, что это возможно лишь при столь малых отклонениях от равновесия η , при которых в разложении экспонент $\exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right]$ и

$$\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right]$$

можно ограничиться двумя первыми членами.

Если же величина η требует учета трех членов разложения $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2}$, то из уравнения (9.2.3) следует:

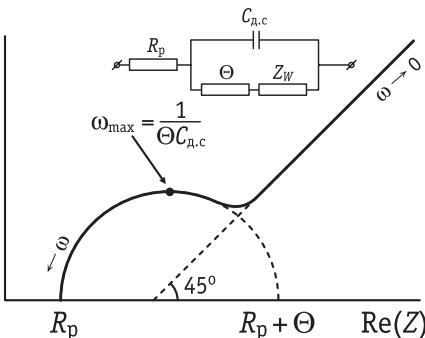


Рис. 9.12. Годограф импеданса, отвечающего простейшей эквивалентной схеме процесса переноса заряда

$$i = i_0 \left[\frac{nF\eta}{RT} + (2\alpha - 1) \frac{n^2 F^2 \eta^2}{2R^2 T^2} \right]. \quad (9.4.18)$$

Если $\eta = V_0 \sin \omega t$, то

$$\eta^2 = V_0^2 \sin^2 \omega t = V_0^2 \frac{1 - \cos 2\omega t}{2}, \quad (9.4.19)$$

и уравнение (9.4.18) можно переписать в виде

$$i = i_0 \left[\frac{nFV_0}{RT} \sin \omega t + \frac{(\alpha - 0,5)n^2 F^2 V_0^2}{2R^2 T^2} - \frac{(\alpha - 0,5)n^2 F^2 V_0^2}{2R^2 T^2} \cos 2\omega t \right]. \quad (9.4.20)$$

Таким образом, при наложении на электрод синусоидального переменного напряжения в электрохимической цепи кроме переменного тока с основной частотой ω могут возникать постоянная составляющая тока, а также составляющая тока, изменяющаяся с удвоенной частотой 2ω (вторичная гармоника). Оба эти эффекта связаны с нелинейной и несимметричной ($\alpha \neq 0,5$) формой зависимости i от η . Постоянная составляющая тока

$$i_{F.r} = i_0 (\alpha - 0,5) \frac{n^2 F^2 V_0^2}{2R^2 T^2} \quad (9.4.21)$$

получила название *тока фарадеевского выпрямления* (Faraday rectification), а метод изучения кинетики электродных процессов, основанный на использовании уравнения (9.4.21), — *метода фарадеевского выпрямления*. Впервые этот метод был предложен К. Доссом (1951 г.). Как видно из уравнения (9.4.20), для определения тока обмена можно воспользоваться также регистрацией второй гармоники.

Метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Кинетику процессов переноса заряда можно исследовать по зависимости тока от потенциала при наложении линейной развертки потенциала. Основы метода линейной вольтамперометрии для случая медленной стадии диффузии были рассмотрены в разделе 8.6. Если процесс протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем (иногда такие системы называют квазиобратимыми), то единичная вольтамперограмма также имеет вид кривой с максимумом. Однако потенциал максимума зависит от скорости развертки и для катодного процесса сдвигается с ростом v в сторону более отрицательных значений. Это связано с более медленным, чем при чисто диффузионном контроле, уменьшением поверхностной концентрации окисленной формы (c_O^s): максимальная величина градиента концентрации реагента достигается при более отрицательном потенциале. Как впервые

показали Х. Матсуда и Н. Айябе, форма пика и его параметры оказываются функциями величины коэффициента переноса α и безразмерного параметра Λ , который определяется как

$$\Lambda = \frac{k_s^0}{\left(D_0^{1-\alpha} D_R^\alpha \frac{RT}{F} v \right)^{1/2}}. \quad (9.4.22)$$

Квазиобратимому поведению отвечают значения Λ , лежащие в интервале от 10^{-3} до 15, что соответствует интервалу k_s (см/с) от $2 \cdot 10^{-5} v^{-1/2}$ до $0,3v^{-1/2}$ (скорость развертки v в В/с). При $\Lambda \leq 10^{-3}$ процесс полностью необратим ($k_s \leq 2 \cdot 10^{-5} v^{-1/2}$), а при $\Lambda \geq 15$ ($k_s \geq 0,3 \cdot 10^{-3} v^{-1/2}$) лимитируется диффузией.

Ток может быть рассчитан по уравнению

$$i = F s D_0^{1/2} c_0 \left(\frac{RT}{F} \right)^{1/2} v^{1/2} \Psi(E), \quad (9.4.23)$$

где функция $\Psi(E)$ показана на рис. 9.13 для $\alpha = 0,5$ и различных Λ . Величины $i_{\text{п}}$, $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{п}/2}$, соответствующие пикам на кривых, зависят от Λ и α . Пик тока связан с пиком тока для обратимого процесса соотношением $i_{\text{п}} = i_{\text{п}}^{(\text{обр})} K(\Lambda, \alpha)$, в котором функция $K(\Lambda, \alpha)$ рассчитывается численными методами.

Для полностью необратимого одноэлектронного процесса константа скорости k_s может быть определена с учетом следующего соотношения:

$$E_{\text{п}} = E^{\circ} - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k_s} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]. \quad (9.4.24)$$

Величину α оценивают по уравнению

$$|E_{\text{п}} - E_{1/2}| = \frac{1.857 RT}{\alpha F}. \quad (9.4.25)$$

Часто применяется метод циклической вольтамперометрии с многократной последовательной треугольной разверткой потенциала.

Пример циклических вольтамперограмм для процессов с различными константами скорости и одинаковым формальным потенциалом приведен на рис. 9.14. Кривая 3 на этом рисунке относит-

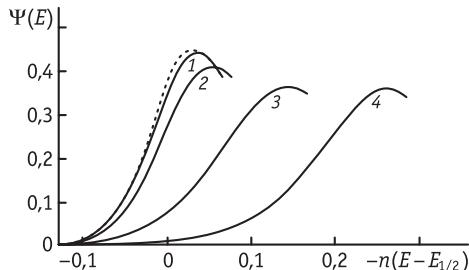


Рис. 9.13. Зависимость функции Ψ от потенциала электрода, отсчитанного от потенциала полуволны, для $\alpha = 0,5$ и $\Lambda = 10$ (1), 1 (2), 0,1 (3), 0,01 (4). Пунктир — вольтамперограмма обратимого процесса

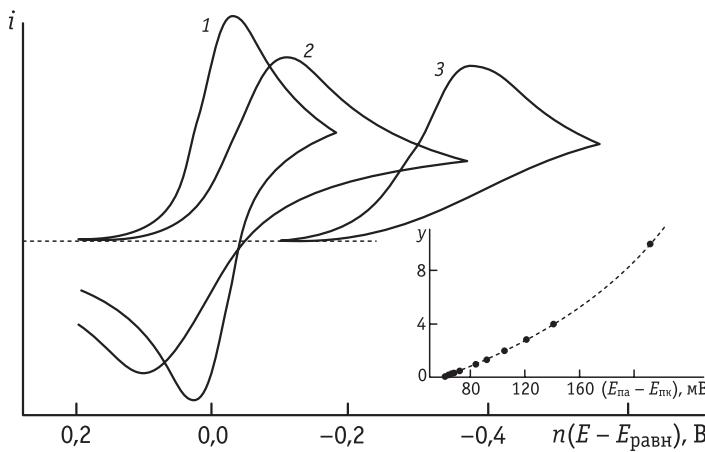


Рис. 9.14. Циклические вольтамперограммы, рассчитанные для скорости развертки $0,1 \text{ В/с}$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и констант скорости k_s :

1 — $1 \text{ см}/\text{с}$, 2 — $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}$, 3 — $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$.

На врезке показана зависимость параметра y , определяемого уравнением (9.4.26), от расстояния между пиками [описывается полиномом (9.4.27)]

ся к практически необратимому процессу. Условно граничным значением k (при скоростях развертки порядка 100 мВ/с) для необратимых процессов считают 10^{-5} см/с , а процессы, константы скорости которых лежат в интервале $10^{-5}\text{--}10^{-1} \text{ см/с}$, называют (с той же оговоркой) квазиобратимыми.

Очевидно, что при постоянстве константы скорости и коэффициента диффузии положение пиков на вольтамперограммах зависит от скорости развертки потенциала. Из теории метода вольтамперометрии, развитой Р. Николсоном, следует, что для полностью обратимой реакции типа $\text{O} + ne^- \rightleftharpoons \text{R}$ разность потенциалов между анодным и катодным пиками равна $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}}) = 2,22 RT/nF$, что при 25°C составляет $0,057/n \text{ В}$. Не обратимость указанной реакции приводит к возрастанию $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$, что дает возможность определить константу скорости k_s . С этой целью используют зависимость от $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$ безразмерного параметра y , связанного, в свою очередь, с величиной k_s соотношением

$$y = \left(\frac{D_R}{D_0} \right)^{\alpha/2} \left(\frac{\pi n F D_0}{RT} \right)^{1/2} \frac{1}{k_s}. \quad (9.4.26)$$

Зависимость y от $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$ (см. рис. 9.14) нельзя выразить аналитически, но при 25°C и $\alpha = 0,5$ в интервале $(E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$ от 60

до 220 мВ ее можно с большой точностью описать следующим полиномом:

$$y = -0,816 - 0,1633x + 6,85 \cdot 10^{-4}x^2 - 3,477 \cdot 10^{-6}x^3 + 8,226 \cdot 10^{-9}x^4, \quad (9.4.27)$$

где переменная $x = (E_{\text{па}} - E_{\text{пк}})$. С точностью до 5% эта зависимость сохраняется в пределах α от 0,3 до 0,7.

При больших скоростях развертки потенциала (порядка 100 В/с) этим методом можно определять константы скорости до 1 см/с. При этом, однако, необходимо принимать меры, исключающие ошибки в измеряемых величинах ($E_{\text{па}} - E_{\text{пк}}$) за счет омического падения потенциала и больших токов заряжения. Наиболее эффективным использование метода вольтамперометрии оказывается на микроэлектродах.

Модель Николсона относится к стационарным (стабилизованным в нескольких последовательных циклах) вольтамперограммам. Соотношение (9.4.26) справедливо в том случае, если граничные значения потенциалов развертки на 200–300 мВ отличаются от формального потенциала. В случае медленных процессов интервал должен быть значительно шире, что не всегда оказывается возможным из-за ограниченности областей устойчивости материала электрода, растворителя и фонового электролита. Определение констант скорости методом циклической вольтамперометрии, благодаря регистрации пиков тока прямого и обратного процессов, позволяет исключить осложнения, связанные с промежуточными (последовательными) химическими стадиями. Поэтому использование этого метода в тех случаях, когда для измерений доступен достаточно широкий диапазон потенциалов, предпочтительно.

9.5. Зависимость скорости реакции переноса электрона от температуры

Скорость электрохимических реакций, лимитирующей стадией которых является замедленный перенос электрона, зависит от температуры, как и в случае обычных химических процессов. Чтобы проанализировать эту зависимость, необходимо ознакомиться с термодинамикой отдельного электродного процесса.

При изучении термодинамики гальванических элементов (электрохимических цепей) рассматривают суммарный процесс, протекающий в системе. При этом зависимость ЭДС от температуры выражается соотношением Гиббса — Гельмгольца. Тер-

модинамика отдельного электродного процесса обладает рядом характерных особенностей. При протекании отдельной электродной реакции (9.1.А) соответствующее изменение свободной электрохимической энергии может быть выражено через электрохимические потенциалы участвующих в реакции компонентов:

$$\Delta \bar{G} = \bar{\mu}_R^{(p)} - \bar{\mu}_O^{(p)} - n\bar{\mu}_e^{(m)}. \quad (9.5.1)$$

Раскладывая величины $\bar{\mu}_i^{(\beta_i)}$ на химический и внутренний потенциалы и предполагая, что внутренний потенциал раствора условно равен нулю, из уравнения (9.5.1) получим:

$$\Delta \bar{G} = \mu_R^{(p)} - \mu_O^{(p)} - n\mu_e^{(m)} + nF\Delta_p^m \phi. \quad (9.5.2)$$

Первые три слагаемых в уравнении (9.5.2) дают изменение химической свободной энергии ΔG при протекании электродного процесса. Поэтому уравнение (9.5.2) можно переписать в виде

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + nF\Delta_p^m \phi. \quad (9.5.3)$$

Из уравнения (9.5.3) следует, что электрохимическую реакцию при $\Delta_p^m \phi = 0$ можно рассматривать как химический процесс, поскольку в этих условиях $\Delta \bar{G} = \Delta G$. Однако в общем случае $\Delta \bar{G} \neq \Delta G$, и условие равновесия электрохимического процесса

$$\Delta \bar{G} = 0 \quad (9.5.4)$$

в сочетании с уравнением (9.5.3) дает:

$$\Delta G = -nF\Delta_p^m \phi_{\text{равн}}, \quad (9.5.5)$$

где $\Delta_p^m \phi_{\text{равн}}$ — равновесное значение гальванического потенциала.

Так как отдельный гальванический потенциал не может быть экспериментально измерен, то и величина ΔG отдельного электродного процесса не поддается опытному определению; ΔG — это изменение свободной энергии системы при отсутствии электрического поля, т. е. при $\Delta_p^m \phi = 0$. Из уравнений (9.5.3) и (9.5.5) следует:

$$\Delta \bar{G} = -nF\Delta_p^m \phi_{\text{равн}} + nF\Delta_p^m \phi = -nF\eta, \quad (9.5.6)$$

где η — перенапряжение катодного процесса.

По аналогии с соотношениями (9.5.1)–(9.5.3) можно записать соответствующие уравнения, характеризующие изменение электрохимической энталпии отдельного электродного процесса:

$$\Delta \bar{H} = \bar{h}_R^{(p)} - \bar{h}_O^{(p)} - nh_e^{(m)}; \quad (9.5.7)$$

$$\Delta \bar{H} = h_R^{(p)} - h_O^{(p)} - nh_e^{(m)} + nF\Delta_p^m \phi; \quad (9.5.8)$$

$$\Delta \bar{H} = \Delta H - nF\Delta_p^m \phi, \quad (9.5.9)$$

где $\bar{h}_i^{(\beta_i)}$ — парциальные мольные электрохимические энталпии в соответствующих фазах β_i , которые по аналогии с $\bar{\mu}_i^{(\beta_i)}$ можно разбить на химические ($h_i^{(\beta_i)}$) и электрические составляющие; ΔH — изменение энталпии при «химическом» протекании отдельной электродной реакции, т. е. при $\Delta_p^m \varphi = 0$; $\Delta\bar{H}$ — тепловой эффект отдельного электрохимического процесса при $\Delta_p^m \varphi \neq 0$.

Величины $\Delta\bar{H}$ и ΔH не могут быть определены экспериментально. При переходе от отдельного электродного процесса к суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе, величина $-\sum \Delta\bar{H}_i$ равна количеству теплоты, выделяющейся при работе гальванического элемента, а $-\sum \Delta H_i$ — тепловому эффекту соответствующей химической реакции; $\sum \Delta_p^m \varphi$ — ЭДС гальванической цепи. Все эти суммарные величины могут быть измерены.

Предположим, что изменение энтропии ΔS в ходе отдельного электродного процесса не зависит от электрической разности потенциалов на исследуемой границе металл/раствор¹. В этих условиях даже при отсутствии равновесия на границе металл/раствор для отдельного электродного процесса оказывается справедливым второе начало термодинамики, записанное в виде

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{G} + T\Delta\bar{S}. \quad (9.5.10)$$

Из уравнений (9.5.6) и (9.5.10) следует:

$$-\Delta\bar{H} = nF\eta - Q, \quad (9.5.11)$$

где $Q = T\Delta S$.

В соответствии с уравнением (9.5.11) тепловой эффект отдельного электродного процесса $-\Delta\bar{H}$ состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое ($nF\eta$) определяет количество энергии, выделяющейся в виде теплоты в результате необратимости электродного процесса. Чем меньше перенапряжение, тем меньше этот расход энергии. Второе слагаемое ($-Q$) — тепловой эффект электродного процесса при $\eta = 0$, т. е. Q — это количество теплоты, которое поглощается при обратимом разряде моля вещества О. Величину Q иногда называют *скрытой теплотой электродного процесса*. Она связана с температурным коэффициентом равновесного гальвани-потенциала. В самом деле, поскольку при постоянном давлении, по определению, $\Delta S = -\partial(\Delta G)/\partial T$, то, учитывая соотношение (9.5.5), получаем:

$$\Delta S = nF \frac{\partial(\Delta_p^m \varphi_{\text{равн}})}{\partial T}, \quad (9.5.12)$$

¹ Как будет показано ниже, это предположение эквивалентно тому, что для электрохимической реакции (9.1.А) выполняется соотношение Брёнстеда.

откуда

$$Q = T \cdot \Delta S = nFT \frac{\partial(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}})}{\partial T}. \quad (9.5.13)$$

Рассмотрим зависимость электрохимической энталпии \bar{H} от пути реакции в предположении об отсутствии выделения или поглощения теплоты в процессах адсорбции. При этом получим непосредственно тепловые эффекты, характеризующие сам процесс переноса заряда (рис. 9.15). В соответствии с приведенным соотношением (9.5.11), уровни системы в начальном и конечном состояниях отличаются на величину Q . Высота барьера в координатах энталпия — путь реакции называется истинной энергией активации и обозначается W . Истинная энергия активации, соответствующая равновесному потенциалу ($\eta = 0$), обозначается W_0 .

В соответствии с уравнением Аррениуса,

$$\frac{W}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\Delta_p^M \varphi}. \quad (9.5.14)$$

Однако по уравнению (9.5.14) истинную энергию активации определить нельзя, так как невозможно осуществить условие $\Delta_p^M \varphi = \text{const}$ для измерения тока при различных температурах. Поэтому экспериментально определяют так называемую *реальную энергию активации* A , для которой уравнение Аррениуса записывается в виде

$$\frac{A}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta. \quad (9.5.15)$$

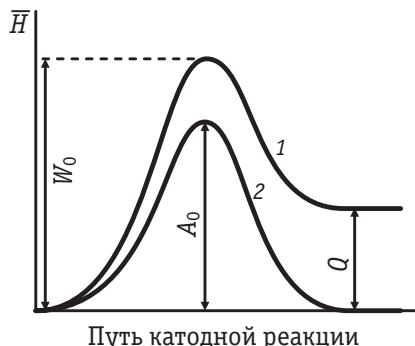


Рис. 9.15. Зависимость электрохимической энталпии от пути реакции при равновесном потенциале:

1 — истинная зависимость; 2 — зависимость, получающаяся при совмещении конечного уровня с начальным

Для определения производной $(\partial \ln i / \partial T)_\eta$ необходимо изучить зависимости перенапряжения от плотности тока при различных температурах (рис. 9.16). Фиксируя постоянное значение η , можно определить $\ln i$ при разных температурах, а следовательно, и величину A . Установим соотношение величин W и A , предполагая, что зависимость η от $\ln i$ определяется формулой Тафеля (9.5.2) и, следовательно,

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta. \quad (9.5.16)$$

Полный дифференциал от $\ln i$ как функции двух переменных (η и T) равен:

$$d \ln i = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \eta} \right)_T d\eta + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta dT. \quad (9.5.17)$$

Разделив соотношение (9.5.17) на dT при $\Delta_p^M \phi = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\Delta_p^M \phi} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \eta} \right)_T \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\Delta_p^M \phi}. \quad (9.5.18)$$

Из уравнения (9.5.16) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \eta} \right)_T = \frac{\alpha n F}{RT}. \quad (9.5.19)$$

С другой стороны, $\eta = \Delta_p^M \phi_{\text{павн}} - \Delta_p^M \phi$, а потому с учетом формулы (9.5.13) находим:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\Delta_p^M \phi} = \frac{\partial (\Delta_p^M \phi_{\text{павн}})}{\partial T} = \frac{Q}{nFT}. \quad (9.5.20)$$

Подставляя уравнения (9.5.14), (9.5.15), (9.5.19) и (9.5.20) в (9.5.18), получаем зависимость между истинной и реальной энергиями активации:

$$W = A + \alpha Q. \quad (9.5.21)$$

Соотношение (9.5.21) было получено и проанализировано М. И. Тёмкиным на примере реакции выделения водорода.

Зависимость величины A от перенапряжения можно найти, воспользовавшись уравнениями (9.5.15) и (9.5.16). Дифференцируя уравнение (9.5.16) по T при $\eta = \text{const}$ и учитывая, что величина $\ln i_0$ также является некоторой функцией температуры, получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta = \frac{d \ln i_0}{dT} - \frac{\alpha n F}{RT^2} \eta. \quad (9.5.22)$$

Подстановка (9.5.22) в уравнение (9.5.15) дает:

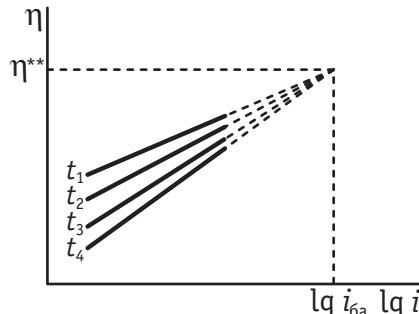


Рис. 9.16. Тафелевские зависимости при различных температурах ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$), сливающиеся при переходе к безактивационному разряду (точка η^{**} , i_{6a})

$$A = RT^2 \frac{d \ln i_0}{dT} - \alpha n F \eta = A_0 - \alpha n F \eta, \quad (9.5.23)$$

где A_0 — значение A при $\eta = 0$.

Воспользовавшись соотношением (9.5.21), получаем аналогичную линейную зависимость истинной энергии активации от перенапряжения:

$$W = A_0 - \alpha n F \eta + \alpha Q = W_0 - \alpha n F \eta, \quad (9.5.24)$$

где W_0 — значение W при $\eta = 0$, равное $W_0 = A_0 + \alpha Q$.

Из уравнения (9.5.24) следует, что $\delta W = -\alpha n F \delta \eta$. Но согласно соотношению Брёнстеда, $\delta W = \alpha \delta \bar{H}$, а потому $\delta \bar{H} = -n F \delta \eta$. Интегрируя это соотношение, находим:

$$\Delta \bar{H} = \text{const} - n F \eta = Q - n F \eta, \quad (9.5.25)$$

поскольку при $\eta = 0$ $\Delta \bar{H} = Q$ (см. рис. 9.15).

Формула (9.5.25), полученная на основе применимости к электродному процессу соотношения Брёнстеда, идентична формуле (9.5.11), выведенной в предположении о том, что изменение энтропии в ходе отдельного электродного процесса не зависит от электрической разности потенциалов на границе электрод/раствор. Таким образом, оба эти допущения эквивалентны.

Как следует из уравнения (9.5.21) и как видно из рис. 9.15, при изменении энталпии конечного уровня на величину Q энергия активации изменяется на αQ . Отсюда следует, что A_0 — это энергия активации при равновесном потенциале, которая получается при равенстве электрохимической энталпии начального и конечного состояний. Поэтому реальная энергия (теплота) активации A на самом деле является свободной энергией активации $-\Delta G_{\neq}$.

Рассчитаем величину A_0 по экспериментальным данным для выделения водорода на ртутном электроде из растворов HCl. При этом $\alpha = 0,5$; $n = 1$; $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 = 1,41$ В и $\frac{da}{dT} = -1,6 \cdot 10^{-3}$ В/град.

Поэтому при 293 К

$$A_0 = 0,5 \cdot 96500(1,41 + 293 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}) = 90,7 \cdot 10^3 \text{ (Дж/моль).}$$

Из уравнения (9.5.23) видно, что $A = 0$ при некотором перенапряжении $\eta^{**} = A_0 / (\alpha n F)$. Это означает, что при $\eta = \eta^{**}$ все тафелевские прямые, приведенные на рис. 9.16, пересекаются в одной точке, в которой должен происходить переход в так называемую безактивационную область. В настоящее время существование безактивационных процессов подтверждено экспериментально, их особенности рассмотрены ниже в разделе 9.8.

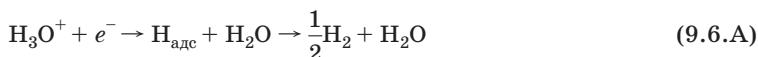
9.6. Влияние строения межфазной границы и природы металла на кинетику выделения водорода и электровосстановления анионов

При выводе основных уравнений теории замедленного разряда было показано, что важными факторами, определяющими скорость стадии переноса электрона, являются распределение потенциала в зоне реакции (его можно выразить, в частности, через величину ψ_1 -потенциала) и энергии специфической адсорбции реагирующих веществ g_O и g_R . В настоящем разделе рассматриваются некоторые экспериментальные данные, позволяющие проверить справедливость соответствующих феноменологических соотношений и оценить границы их применимости. В качестве модельных процессов для этого анализа используются процессы выделения водорода (медленная стадия — восстановление иона гидроксония) и восстановления некоторых анионов на ртути и ртутеподобных металлах.

При неизменном материале электрода строение двойного электрического слоя зависит только от состава и концентрации раствора. Рассмотрим влияние этого фактора на скорость стадии переноса заряда на примере реакции катодного выделения водорода на ртутном электроде. Из-за очень низкого тока обмена экспериментальное наблюдение этой реакции становится возможным лишь при больших отклонениях от равновесного водородного потенциала. Поэтому в данном случае можно использовать уравнение (9.2.5). Подставив в это уравнение выражение для тока обмена (9.2.2), получим:

$$\eta = \text{const}_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{nF} \ln c_O^0 - \frac{RT}{nF} \ln c_R^0 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{g_O}{nF} - \frac{g_R}{nF} - \left(1 - \frac{z_O}{\alpha n}\right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (9.6.1)$$

При разряде ионов водорода



$c_O^0 = [\text{H}_3\text{O}^+]$, 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 $g_O = 0$. Если далее предположить, что энергия специфической адсорбции продуктов реакции $\text{H}_{\text{адс}}$ и H_2O не зависит от потенциала и состава раствора ($g_R = g_H + g_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$), и учесть, что $z_O = 1$ и $n = 1$, то уравнение (9.6.1) упрощается:

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (9.6.2)$$

Рассмотрим разряд ионов водорода при отсутствии специфической адсорбции ионов раствора. Такому условию отвечает раствор HCl, поскольку при больших отрицательных зарядах поверхности, при которых исследуется выделение водорода на ртути, ионы Cl⁻ специфически не адсорбируются. Предполагая локализацию реагента на внешней плоскости Гельмгольца и аппроксимируя ион гидроксония точечным зарядом, для ψ_1 -потенциала можно воспользоваться уравнением теории двойного слоя

$$\psi_1 \approx \phi_2 \approx \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (9.6.3)$$

где $c = [\text{HCl}]$, и привести уравнение (9.6.2) к виду

$$\eta \approx \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (9.6.4)$$

В разбавленных растворах кислоты без добавки соли $c = [\text{H}_3\text{O}^+]$, и тогда

$$\eta \approx \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (9.6.5)$$

Согласно уравнению (9.6.5), 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 М. В таких растворах при $i = \text{const}$ перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Физическая причина наблюдаемого явления состоит в компенсации двух эффектов: с ростом концентрации кислоты увеличивается концентрация реагирующего вещества, что должно уменьшать η , и одновременно ψ_1 -потенциал сдвигается в сторону более положительных значений, что должно повышать η . В разбавленных растворах взаимная компенсация этих двух эффектов оказывается практически полной. Отметим, что факт независимости η от концентрации кислоты в обсуждаемой системе использовался на раннем этапе развития электрохимической кинетики как свидетельство в пользу замедленности рекомбинационной стадии удаления адсорбированного водорода, образовавшегося в результате быстрого переноса электрона. В действительности этот экспериментальный факт находит объяснение в рамках теории замедленного разряда, а возможность рекомбинации H_{ад} представляется крайне маловероятной, так как степень заполнения поверхности ртути адсортированными атомами водо-

рода очень мала и, соответственно, расстояния между двумя такими соседними атомами очень велики.

Уравнение (9.6.2) позволяет предсказать влияние специфической адсорбции анионов и катионов электролита фона на перенапряжение водорода. Так как специфическая адсорбция анионов сдвигает ψ_1 -потенциал в сторону отрицательных значений, то скорость выделения водорода в присутствии специфически адсорбирующихся анионов при фиксированном перенапряжении должна увеличиваться. Приведенные на рис. 9.17 η , $\lg i$ -кривые для подкисленных растворов солей с поверхностно-активными анионами подтверждают этот вывод. Специфическая адсорбция катионов, приводящая к сдвигу ψ_1 -потенциала в сторону более положительных значений, должна вызывать снижение тока при фиксированном перенапряжении. Действительно, скорость выделения водорода в присутствии катионов Cs^+ ниже, чем в присутствии катионов Li^+ . Сдвиг ψ_1 -потенциала в сторону более положительных значений является основной причиной торможения процесса в присутствии специфически адсорбирующихся катионов тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]^+$. В присутствии таких органических веществ, как спирты жирного ряда, органические кислоты и т. п., скорость выделения водорода снижается 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.

Влияние двойного электрического слоя на стадию переноса заряда подробно исследовано также на примере реакций электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $PtCl_4^{2-}$ 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 электровос-

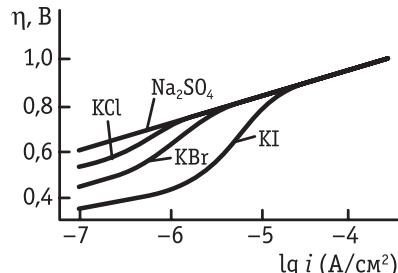


Рис. 9.17. Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока на ртути в подкисленных 1 М растворах KCl, KBr, KI и 0,5 М растворе Na_2SO_4

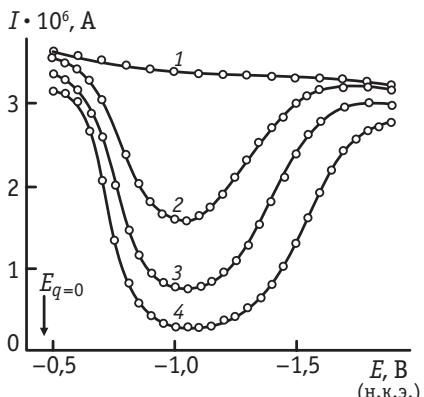


Рис. 9.18. Полярограммы, измеренные на ртутном капающем электроде в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками KCl :
 1 — 10^{-1} М; 2 — 10^{-2} М; 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ М; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$ М

поверхностного натяжения и, соответственно, периода капания ртути (см. главу 7). При более низкой концентрации соли на поляризационной кривой появляется минимум, глубина которого растет с разбавлением раствора. Чем ниже концентрация электролита фона, тем сильнее выражены эффекты миграции, снижающие предельный ток.

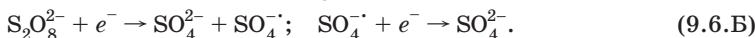
Появление минимума на кривых электровосстановления анионов А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович объяснили на основе теории замедленного разряда. Действительно, при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному поверхностная концентрация реагирующих анионов резко уменьшается, так как анионы отталкиваются от отрицательно заряженного электрода. Это приводит к резкому торможению электровосстановления анионов. Дальнейший рост тока в рамках классической теории замедленного разряда может быть объяснен тем, что при сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений уменьшается энергия активации процесса электровосстановления. Как видно из уравнения (9.1.35), ее уменьшение линейно зависит от потенциала, который, в свою очередь, практически линейно за-

становления анионов резко уменьшается, что было впервые обнаружено Т. А. Крюковой. На рис. 9.18 представлены поляризационные кривые восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ртутном капающем электроде. При большом избытке посторонней соли поляризационная кривая (кривая 1) имеет обычный вид кривой процесса, лимитируемого диффузией¹: ток слабо зависит от потенциала, его незначительное снижение с ростом отрицательного заряда поверхности определяется уменьшением

¹ Процесс восстановления пероксадисульфата становится термодинамически возможным в области очень высоких положительных потенциалов [E_0 около 2 В (н.в.э.)]. Но из-за анодного растворения ртути и осложняющего влияния большого полярографического максимума первого рода наблюдать его удается только при отрицательных зарядах поверхности ртути. Поэтому на рис. 9.18 приведены участки кривых для области $E < -0,5$ В.

висит от заряда электрода. В то же время эффект противоположного знака (усиление электростатического отталкивания) резко усиливается только вблизи точки нулевого заряда, а при более высоких по абсолютной величине зарядах изменяется достаточно медленно — об этом можно судить по характеру зависимости потенциала внешней плоскости Гельмгольца ϕ_2 от заряда электрода (см. рис. 7.31).

Для описания поляризационных характеристик электровосстановления анионов в рамках теории замедленного разряда 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 $S_2O_8^{2-}$:



На отрицательно заряженном электроде [а именно в этих условиях удается надежно исследовать кинетику реакции (9.6.B)] ни $S_2O_8^{2-}$, ни SO_4^{2-} специфически не адсорбируются, маловероятна также и адсорбция интермедиата — сульфат-радикала.

В суммарной реакции (9.6.B) участвуют два электрона, но в первой лимитирующей стадии участвует только один электрон. Согласно формулам (9.3.9), для замедленного присоединения первого электрона ($m = 0$) должно выполняться условие $\alpha = \bar{\alpha}$. В этом случае уравнение (9.2.12) следует записать в виде

$$\ln \bar{i} = \text{const} + \ln c_0^0 + \frac{(\alpha - z_0)F\Psi_1}{RT} - \frac{\alpha FE}{RT}. \quad (9.6.7)$$

Анализ уравнения (9.6.7) позволяет реализовать достаточно изящную экспериментальную проверку теории замедленного разряда (А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, 1961 г.).

На первом этапе оценивают величину z_0 , которая зависит от степени ассоциации ионов реагента с ионами электролита фона. Для этого уравнение (9.6.7) дифференцируют по концентрации электролита фона при постоянстве ($E - \Psi_1$). При этом в качестве зависимости Ψ_1 -потенциала от c используют уравнение (7.12.16) для величины ϕ_2 . Полученное соотношение для растворов 1,1-электролита фона имеет вид

$$z_0 = - \left(\frac{\partial \lg \bar{i}}{\partial \lg c} \right)_{E-\Psi_1} \quad (9.6.8)$$

и называется *уравнением Фрумкина — Петрия*. Оно справедливо в отсутствие специфической адсорбции при достаточно высоких

(по абсолютной величине) зарядах электрода, отвечающих симбатному ходу зависимостей φ_2 от заряда электрода на рис. 7.31. Еще одно условие применимости этого уравнения — участие в реакции только одной формы реагента (например, неассоциированных анионов). При нарушении этого условия применимы более сложные соотношения типа (9.6.8). Величину в правой части уравнения (9.6.8) можно определить по наклону экспериментальных зависимостей логарифма плотности тока переноса заряда от логарифма концентрации. Точки на таких зависимостях должны отвечать условию постоянства заряда, которое в рамках перечисленных выше ограничений эквивалентно условию постоянства $E - (RT/F) \ln c$. При параллельном восстановлении нескольких реагентов с разными зарядовыми числами (ансамбль ионных ассоциатов или комплексов разной стехиометрии) в общем случае такое построение дает нецелочисленную величину z_0 . Для корректного анализа данных по восстановлению ансамбля реагентов необходимы достаточно сложные расчетные процедуры. В частности, в этом случае не всегда справедливы соотношения типа (9.4.6), связывающие ток переноса заряда со смешанным и предельным диффузионным токами.

Если целочисленный заряд реагента подтвержден экспериментально, дальнейшую проверку уравнения (9.6.7) можно осуществлять разными способами.

Если $\psi_1 = 0$, то зависимость $\ln \bar{i}$ от $-E$ отвечает уравнению Тafеля. При $\psi_1 < 0$ ($q < 0$) для $z_0 < 0$ из уравнения (9.6.7) следует, что скорость реакции меньше, чем при $\psi_1 = 0$. При $\psi_1 > 0$ ($q > 0$) скорость реакции больше, чем при $\psi_1 = 0$. Семейство рассчитанных по уравнению (9.6.7) для $\alpha = 0,5$ поляризационных характеристик электровосстановления аниона с $z_0 = -2$ в присутствии поверхностно-неактивного 1,1-валентного электролита различных концентраций уже было рассмотрено в разделе 9.2 (см. рис. 9.4). Координатами общей точки всех кривых являются $E_{q=0}$ и $\left(\text{const} + \ln c_0^0 - \frac{\bar{\alpha}F}{RT} E_{q=0} \right)$.

Из уравнения (9.6.7) при $z_0 < 0$ следует, что сдвиг ψ_1 -потенциала в положительную сторону увеличивает ток восстановления. Поэтому увеличение концентрации посторонней соли, уменьшающее отрицательное значение ψ_1 при $q < 0$, приводит к исчезновению минимума на i, E -кривой (см. рис. 9.18). Ток в минимуме при одинаковой концентрации электролита растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{La}^{3+}$, поскольку увеличение заряда катиона

уменьшает отрицательные значения ψ_1 . В ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ также наблюдается увеличение тока в минимуме поляризационной кривой (рис. 9.19). Качественно его можно объяснить возрастанием специфической адсорбции ионов в указанном ряду, однако ожидаемый эффект ускорения существенно меньше наблюдался. Электровосстановление анионов ускоряют и специфически адсорбирующиеся органические катионы, сдвигающие ψ_1 -потенциал в сторону более положительных значений. В целом опытные данные по электровосстановлению анионов находятся в согласии с теорией замедленного разряда. Ускоряющее влияние катионов на электровосстановление анионов называют *катионным катализом*. Зависимости скорости окислительно-восстановительных превращений от природы катиона, аналогичные рассмотренным выше, характерны также для гомогенных реакций с участием двух анионов. В настоящее время катионный катализ рассматривают как совокупность нескольких явлений (ионная ассоциация, экранирование электростатического отталкивания, стерические и конфигурационные эффекты в реакционных слоях). Некоторые из этих явлений в принципе не учитываются в рамках теории замедленного разряда, что не позволяет рассчитывать на количественную интерпретацию экспериментальных данных для растворов разного катионного состава.

При количественной проверке выводов теории замедленного разряда о влиянии состава раствора и природы металла на скорость стадии переноса заряда экспериментальные данные удобно представлять в координатах $\left(\lg i + \frac{z_0 F}{2,3RT} \psi_1 \right) - (E - \psi_1)$. Как уже отмечалось в разделе 9.2, эта линейная зависимость называется исправленной тафелевской зависимостью (и.т.з.). Построение и.т.з. оказывается возможным лишь при отсутствии специфической адсорбции ионов, когда вместо ψ_1 -потенциалов можно под-

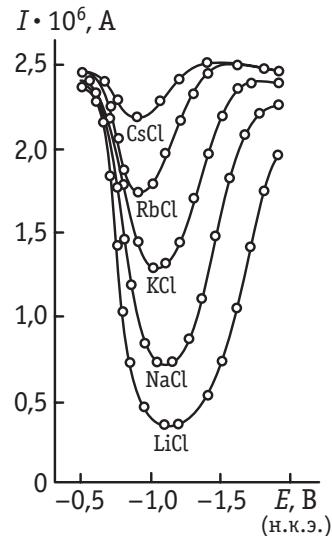


Рис. 9.19. Полярограммы, измеренные на ртутном капельном электроде в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками 0,01 М солей щелочных металлов

ставлять соответствующие значения потенциалов внешней плоскости Гельмгольца. Это построение имеет смысл только в том случае, если установлено постоянное значение z_0 в некотором интервале концентраций и нет оснований предполагать наличие параллельных процессов. На рис. 9.20 представлены серии и.т.з. для реакции (9.6.Б) на ртутном капельном электроде в присутствии добавок хлоридов щелочных металлов в различной концентрации. Как видно из рисунка, для каждого из катионов все экспериментальные точки для растворов разной концентрации, которые в координатах $i - E$ дают серию несовпадающих кривых, укладываются на одну общую и.т.з.

В то же время и.т.з. для растворов, содержащих ионы Cs^+ , K^+ и Na^+ , не совпадают: гетерогенная константа скорости увеличивается в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. Такой же результат получается и

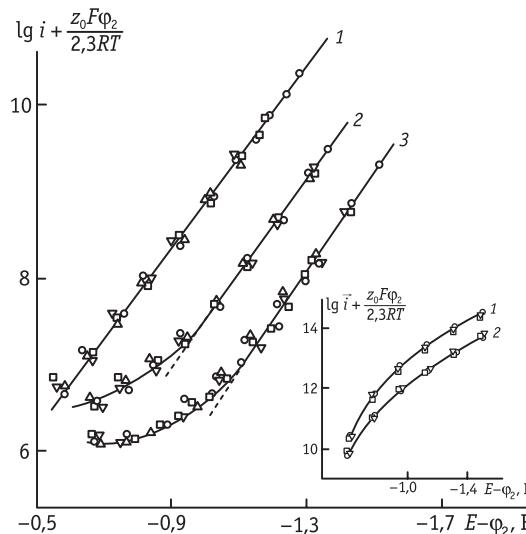


Рис. 9.20. Исправленные тафелевские зависимости, построенные по полярографическим данным для растворов $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками хлоридов MCl :

1 — $\text{M} = \text{Cs}$ (10^{-3} — $6 \cdot 10^{-3}$ М CsCl); 2 — $\text{M} = \text{K}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} М KCl); 3 — $\text{M} = \text{Na}$ ($4 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ М NaCl).

На врезке — исправленные тафелевские зависимости, построенные по полярографическим данным для растворов $3,3 \cdot 10^{-4}$ М $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с добавками: 1 — $\text{M} = \text{Cs}$ (0 — $5 \cdot 10^{-4}$ М CsCl); 2 — $\text{M} = \text{K}$ (0 — $1,5 \cdot 10^{-3}$ М KCl). Разные точки соответствуют разным концентрациям добавок. Потенциал E отложен в шкале н.к.э.

при построении и.т.з. для процесса восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (врезка к рис. 9.20).

Как следует из уравнения (9.2.12), наклон и.т.з. характеризует значение коэффициента переноса α , который в теории замедленного разряда выступает в качестве феноменологического параметра. Из рис. 9.20 видно, что в случае восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ для растворов, содержащих K^+ и Na^+ , постоянство α формально соблюдаеться только в области дос-

таточно отрицательных зарядов поверхности, и только в присутствии Cs^+ — во всем исследованном интервале. Наклон верхних участков и.т.з., которые удается

удовлетворительно аппроксимировать прямыми линиями, отвечает значению $\alpha \approx 0,3$.

В случае $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ наклон и.т.з. систематически снижается с ростом перенапряжения и отрицательного заряда электрода, и α достигает 0,15. Нелинейность и.т.з. для процессов электровосстановления анионов удалось выявить благодаря исследованиям в достаточно широком интервале потенциалов именно на ртутном электроде. На других ртутеподобных металлах возникают ограничения, связанные с окислением поверхности, и скорости восстановления анионов удается определять в более узких интервалах потенциалов, поэтому нелинейность и.т.з. в большинстве случаев обнаруживается менее явно.

Реакции электровосстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода удобны для выяснения закономерностей влияния природы металла на скорость стадии переноса заряда. Согласно уравнениям теории замедленного разряда, влияние природы металла на скорость этой стадии определяется только двумя факторами: а) энергией адсорбции реагирующих частиц и продуктов реакции (g_O и g_R) и б) строением двойного электрического слоя (ψ_1 -потенциалом). Так как величины g_O и g_R часто неизвестны, то проверка этих выводов теории затруднена. При электровосстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности электродов величины g_O и g_R в хорошем приближении можно считать равными нулю, и природа металла должнаказываться лишь через ψ_1 -эффект. В таких условиях и.т.з. на разных металлах должны совпадать. В предположении о независимости величины k_s^0 от природы металла изменение скорости электровосстановления анионов при переходе от одного металла к другому можно рассчитать, если знать ψ_1 -потенциалы.

На рис. 9.21 сопоставлены поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (9.6.7) для двух металлов M_1 (1) и M_2 (2) с $\Delta E_{q=0} = 0,2$ В в предположении, что $\psi_1 = \frac{2RT}{F} \cdot \operatorname{arcsh} \left(\frac{q}{2A\sqrt{c}} \right)$; $c = 0,001$ М; $q = C(E - E_{q=0})$; $C = 23,5$ мкФ/см². Для металла M_1 принято $\ln c_0 + \text{const} = 0$ и $E_{q=0}^{(M_1)} = 0$

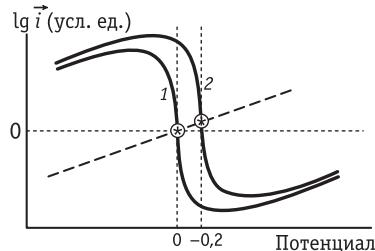


Рис. 9.21. Поляризационные кривые электровосстановления анионов ($z_0 = -2$, $\alpha = 0,3$), рассчитанные по уравнению (9.6.7) для двух металлов M_1 (1) и M_2 (2) с $\Delta E_{q=0} = 0,2$ В в предположении, что $\psi_1 = \frac{2RT}{F} \cdot \operatorname{arcsh} \left(\frac{q}{2A\sqrt{c}} \right)$; $c = 0,001$ М; $q = C(E - E_{q=0})$; $C = 23,5$ мкФ/см². Для металла M_1 принято $\ln c_0 + \text{const} = 0$ и $E_{q=0}^{(M_1)} = 0$

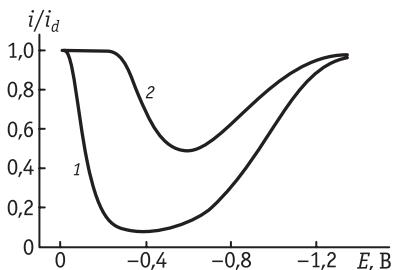


Рис. 9.22. Зависимости от потенциала «смешанного» тока, рассчитанные с точностью до постоянного множителя из поляризационных кривых (1 и 2 соответственно) стадии переноса заряда, приведенных на рис. 9.21, и предельного диффузионного тока $i_d^{(0)} = 1$ усл. ед.

стика при $\psi_1 = 0$, которая является общей для этих двух металлов. Она пересекает кривые 1 и 2 (звездочки на рис. 9.21) при п.н.з. Видно, что теория замедленного разряда предсказывает лишь изменение положения точки пересечения $\lg i$, E -кривых, относящихся к различным концентрациям фона, при сохранении формы кривых. В предположении постоянства k_s^0 и при параллельном ходе кривых зависимости заряда электрода от потенциала такой расчет для металлов с разными потенциалами нулевого заряда приводит к

семейству вложенных друг в друга кривых, аналогичных приведенным на рис. 9.21. Чтобы рассчитать поляризационные характеристики электровосстановления анионов при сочетании стадии диффузии и стадии переноса заряда, т. е. кривые, подобные приведенным на рис. 9.18 и 9.19, необходимо воспользоваться уравнениями (9.4.6) и (9.6.7). Результаты такого расчета представлены на рис. 9.22 (ток — в условных единицах) для тех же самых поляризационных кривых, которые приведены на рис. 9.21. Расположение i, E -кривых на рис. 9.22 качественно согласуется с опытными данными для реакции (9.6.Б) на электродах из ртути и висмута, для которых $\Delta E_{q=0} = 0,2$ В.

Данные по электровосстановлению аниона $S_2O_8^{2-}$ на целом ряде твердых ртутеподобных металлов (кривая 2, рис. 9.23) находятся в удовлетворительном согласии с выводами теории замедленного разряда (А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович и сотр.).

И.т.з. для жидкого ртутного электрода и твердых электродов из других металлов не совпадают, но располагаются существенно ближе друг к другу, чем соответствующие неисправленные поляризационные кривые. Это указывает на весьма значительный вклад ψ_1 -эффекта в зависимость скорости переноса заряда от природы металла.

Можно указать две группы причин неполного количественного совпадения экспериментальных и.т.з. Во-первых, зависимость константы скорости от природы металла не ограничивается учтенными в теории замедленного разряда причинами (раздел 9.7). В этой связи построение и.т.з. является весьма полезным прие-

мом, так как позволяет разделить вклады электростатических и других (менее исследованных) факторов. Во-вторых, корректность процедуры построения и.т.з. существенно зависит от выбора значений ψ_1 -потенциала. В приведенных выше примерах предполагалось, что $\psi_1 = \phi_2$. На специфике такого выбора для различных систем необходимо остановиться специально.

Выбор величин ψ_1 -потенциала становится неоднозначным в том случае, если строение межфазной границы на существующих участках поверхности различно — например, при выраженной кристаллографической неоднородности. Особенно ярко это проявляется, например, для электродов из серебра, для которого потенциалы нулевого заряда разных граней монокристалла заметно различаются. Соответственно, на поликристаллическом электроде процесс протекает на участках разной ориентации с разными скоростями, и внесение ψ_1 -поправки, рассчитанной по данным емкостных измерений на том же электроде (в качестве примера приведена кривая 3 на рис. 9.23), может приводить к существенным ошибкам. В то же время и.т.з. для монокристаллического серебряного электрода (кривая 2, рис. 9.23) хорошо совпадает с и.т.з. для других металлов.

Еще одна особенность связана с самим понятием ψ_1 -потенциала как потенциала в некоторой фиксированной точке. Это определение автоматически предполагает рассмотрение реагента как частицы бесконечно малого размера, что практически для всех реагентов нельзя считать удовлетворительным приближением. Действительно, типичные молекулярные размеры (доли нм) при типичных концентрациях растворов 10^{-4} — 10^{-2} М сопоставимы с дебаевской длиной $1/\kappa$ (см. раздел 3.2), а при более высоких концентрациях даже превышают ее. Это означа-

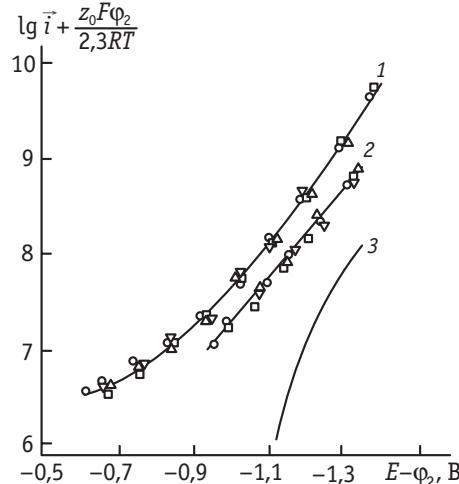


Рис. 9.23. Исправленные тафелевские зависимости, построенные по данным для растворов $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_2S_2O_8$ с добавками солей калия:

1 — полярографические данные, ртутный капельный электрод, 2 — результаты измерений на врачающихся дисковых электродах из Bi, Sn, Pb и монокристалла Ag (100), 3 — аналогичные данные для поликристаллического Ag

ет, что вдоль проекции контура реагента на некую условную нормаль к поверхности электрода потенциал изменяется довольно значительно. Поэтому важной проблемой экспериментальной проверки теории является корректный учет кулоновских взаимодействий реальных реагентов с электродом, особенно существенный для реагентов с высоким по абсолютной величине зарядом и при протекании реакций на электроде с зарядом того же знака (например, для процессов восстановления анионов).

В настоящее время развит квантово-химический подход к анализу кулоновских взаимодействий, учитывающий не только размеры и форму реагента, но и распределение заряда между входящими в его состав атомами. Такой подход выявляет и позволяет количественно проанализировать целый ряд эффектов, которые нельзя учесть в моделях точечного или сферического реагента. Например, при локализации значительного заряда на каком-либо периферийном фрагменте реагента (т. е. при наличии дипольного момента) создаются условия для преимущественной ориентации несимметричных частиц в реакционном слое. Для нейтральных реагентов ($z_0 = 0$) при определенных пространственных распределениях заряда по объему частицы также возникает электростатическое взаимодействие с электродом. Для реагентов большого размера зависимость ψ_1 -эффекта от концентрации фонового электролита оказывается более сложной, чем предсказываемая простыми соотношениями теории Гуи — Чапмена.

Анализ ψ_1 -эффектов, учитывающий молекулярное строение реагента, позволяет развить новый подход к истолкованию экспериментальных данных и в рамках теории замедленного разряда. Для этого удобно ввести понятие эффективного заряда реагента. Он равен заряду гипотетической точечной частицы, взаимодействие которой с электродом при локализации на внешней плоскости Гельмгольца эквивалентно взаимодействию с ним реального реагента. В отличие от зарядового числа иона, эффективный заряд не обязательно должен быть целочисленным. При подстановке его в уравнения теории замедленного разряда можно вполне корректно использовать в качестве ψ_1 -потенциала потенциал внешней плоскости Гельмгольца φ_2 . Именно эффективный заряд должен получаться при обработке экспериментальных данных по уравнению (9.6.8). Специфика и смысл построений и.т.з. с нецелочисленными эффективными зарядами будут рассмотрены в разделе 9.7.

Для обсуждавшихся выше реагентов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ эффективные заряды при не слишком высоких концентрациях фоно-

вого электролита близки к зарядовым числам, несмотря на значительные размеры реагентов. Причиной этого является наличие отрицательного заряда на «краевых» атомах (O и N соответственно), расположенных вблизи внешней плоскости Гельмгольца и вносящих основной вклад в электростатическое отталкивание.

Еще одно существенное упрощение, которое задано определением Ψ_1 -потенциала, — предположение о нелокальном характере взаимодействий электрод — реагент. Проблема учета локальных электростатических взаимодействий может быть решена пока только путем довольно сложных численных расчетов.

В принципе можно реализовать и другие системы, для которых выполняется условие $g_O = g_R = 0$. По данным Р. Парсонса, для реакции электровосстановления бензохинона в диметилформамиде, из растворов в котором бензохинон практически не адсорбируется на электродах, константа скорости k_s постоянна и равна $\sim 5,2 \cdot 10^{-3}$ см/с на электродах из Pt, Pd, Rh, Ir, Au и Hg. В этих системах условие $g_O = g_R = 0$ реализуется из-за сильной адсорбции диметилформамида.

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 А. Н. Фрумкиным в 1935 г. Казалось бы, 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 гальванических потенциалах. Однако сопоставление возможно либо при одинаковом перенапряжении, либо при одинаковом электродном потенциале, измеренном относительно стандартного электрода сравнения. Но при одинаковом электродном потенциале электрохимические потенциалы электронов в разных металлах равны, т. е. работа выхода электрона из разных металлов в раствор также должна быть одинаковой.

В самом деле, работа выхода электрона из металла M в раствор $\Delta_m^p W_e$ представляет собой максимальную стандартную работу переноса реальной частицы (электрона), а потому определяется разностью стандартных электрохимических потенциалов электрона в растворе и в металле:

$$\Delta_m^p W_e = -\bar{\mu}_e^{(M)} + \bar{\mu}_e^{0(p)}. \quad (9.6.9)$$

Раскладывая электрохимические потенциалы на электростатические и химические составляющие, из уравнения (9.6.9) получаем:

$$\Delta_m^p W_e = -\mu_e^{(M)} + F\phi^{(M)} + \mu_e^{0(p)} - F\phi^{(p)} = \mu_e^{0(p)} - \mu_e^{(M)} + F\Delta_p^M \phi, \quad (9.6.10)$$

где $\Delta_p^M \phi$ — гальванический потенциал на границе металл/раствор.

Из уравнения (9.6.10) следует, что работа выхода электрона из металла в раствор зависит от скачка потенциала на этой границе. Однако практически можно сравнивать какие-либо величины лишь при заданном электродном потенциале E , т. е. при заданной разности потенциалов на концах электрохимической цепи. Поэтому необходимо работу выхода $\Delta_m^p W_e$ выразить через величину E , равную

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \phi - \Delta_p^{M_2} \phi + \Delta_p^{M_1} \phi, \quad (9.6.11)$$

где M_1 — исследуемый металл, а M_2 — металл электрода сравнения.

Выражая отсюда $\Delta_p^{M_1} \phi$ и подставляя эту величину в уравнение (9.6.10), находим:

$$\Delta_{M_1}^p W_e = \mu_e^{0(p)} - \mu_e^{(M_1)} + FE - F\Delta_{M_1}^{M_2} \phi + F\Delta_p^{M_2} \phi. \quad (9.6.12)$$

Но поскольку

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \phi = \frac{\mu_e^{(M_2)} - \mu_e^{(M_1)}}{F}, \quad (9.6.13)$$

то уравнение (9.6.12) принимает вид

$$\Delta_{M_1}^p W_e = \mu_e^{0(p)} - \mu_e^{(M_2)} + F\Delta_p^{M_2} \phi + FE = \text{const} + FE, \quad (9.6.14)$$

где величина const зависит от природы растворителя и выбранного электрода сравнения, но не зависит от природы исследуемого электрода. Из термодинамического соотношения (9.6.14) следует, что работа выхода электрона из металла в раствор линейно изменяется с электродным потенциалом, а при $E = \text{const}$ 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 аprotонных растворителях. На рис. 9.24 представлены катодные поляризационные кривые в гексаметилфосфортриамиде, полученные на различных металлах (Л. И. Кришталик, Н. М. Алпатова). Нижняя группа прямых характеризует зависящее от природы металла катодное выделение водорода в подкисленных растворах солей. Верхняя прямая отве-

чает 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 гексаметилфосфортиамидном (см. рис. 9.24), но и в водном растворе. В табл. 9.2 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 на ~ 115 кДж/моль.

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

$$\bar{i} = F k_s^{(изм)} c_0^0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha F E}{RT}\right). \quad (9.6.15)$$

Таким образом, изменение скорости выделения водорода при переходе от одного металла к другому обусловлено также измене-

Таблица 9.2. Токи обмена для разряда ионов H_3O^+ на различных электродах в водных растворах HCl или H_2SO_4

Электрод	$i_0, A/cm^2$	Электрод	$i_0, A/cm^2$
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	$3 \cdot 10^{-7}$
Bi	$1 \cdot 10^{-10}$	Fe	$3 \cdot 10^{-6}$
Ga(ж)	$3 \cdot 10^{-10}$	Pt	$\geq 0,1$

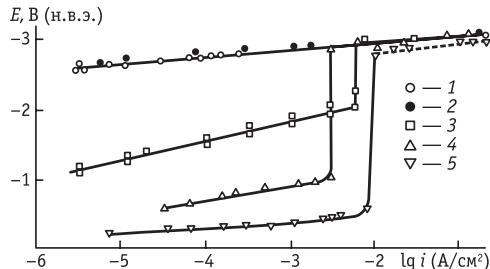


Рис. 9.24. Катодные поляризационные кривые для растворов различных солей в гексаметилфосфортиамиде:

1 — 0,2 М LiCl на электродах из Pt, Cu, Cd; 2 — 0,2 М NaBr на Pt; 3 — 0,2 М LiCl + 0,15 М HCl на Cu; 4 — 0,2 М LiCl + 0,18 М HCl на Pt; 5 — 0,2 М LiCl + 0,17 М HCl на Cd

нием θ . В результате зависимость $\lg i_0$ от g_H проходит через максимум. При переходе от Hg, Pb к Ag, Fe и Pt рост энергии связи Me–H_{адс} вызывает рост i_0 . Однако для Mo, W, Ta, у которых энергия связи еще выше, чем у Pt, ток обмена снова уменьшается. Заполнение поверхности адсорбированным водородом приводит к тому, что медленными оказываются последующие стадии удаления H_{адс}, например электрохимическая десорбция



или последующая гетерогенная химическая реакция рекомбинации



а не стадия разряда иона гидроксония.

9.7. Теоретические представления об элементарном акте гомогенного и гетерогенного переноса электрона в полярных средах

Современная теория переноса заряда в конденсированных средах начиная с 50-х годов XX в. развивалась на основе статистических и квантово-механических подходов. Первоначально она относилась к окислительно-восстановительным реакциям в объеме раствора, а затем была распространена на электрохимические процессы. В настоящем разделе рассмотрены теоретические представления о процессах гомогенного и гетерогенного переноса электрона. В рамках квантово-механического формализма для описания кинетики таких процессов необходимо определять состояние системы (координаты каждой из частиц) в любой момент времени. Важнейшим положением теории переноса электрона является принцип Франка — Кондона, согласно которому безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора. При этом важно, что время перехода электрона (порядка 10^{-15} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение (10^{-13} с). Применительно к электрохимическим реакциям это положение было впервые сформулировано Р. Герни в 1931 г.: переход электрона из металла на реагент возможен только при равных энергиях начального и конечного состояний.

Имеется принципиальное различие между реакциями переноса заряда в газовой фазе и в полярной среде (жидкой или твердой). В первом случае энергии свободных частиц в равновесном

состоянии не зависят от их положения в пространстве, а перенос происходит только в момент соударения частиц. В соответствии с законом сохранения энергии изменение энергии электрона при этом должно компенсироваться изменением скоростей сталкивающихся частиц. Используя обычное для химической кинетики представление о поверхностях потенциальной энергии (термах), для реакций в газовой фазе можно говорить об отсутствии локальных минимумов на таких поверхностях вблизи барьера.

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. Как в начальном, так и в конечном состояниях частицы равновесной конфигурации находятся по этой причине в потенциальных ямах, глубина которых определяется взаимодействием переносимого электрона с диполями растворителя. Реакции в полярном растворителе всегда сопровождаются изменением ориентации диполей в некоторой окрестности реагирующих частиц (не только в первичных сольватных оболочках). Изменение поляризации растворителя называют *реорганизацией растворителя*. Диполи растворителя участвуют в тепловом движении, а потому происходят флуктуации поляризации растворителя и соответствующие флуктуации энергии взаимодействия электрона со средой. При произвольных фиксированных значениях равновесных координат молекул растворителя электронные состояния в доноре и акцепторе, вообще говоря, различны, они выравниваются только при отклонении от равновесия. Таким образом возникает франк-кондоновский барьер в полярных средах.

Изменение конфигурации диполей среды обычно обобщают в терминах одной *координаты растворителя*. Во многих реальных процессах в формирование поверхностей потенциальной энергии вносят вклад также внутримолекулярные степени свободы¹, при этом поверхности становятся многомерными. В этом случае удобно рассматривать поверхность, формируемую одной обобщенной координатой *реакции* (некоторым эффективным параметром Q , изменяющимся в ходе процесса). В целом подход, основанный на построении таких поверхностей и поиске на них седловой точки, называют *методом переходного состояния*.

¹ Если происходит растяжение или укорачивание связей, в качестве дополнительных координат реакции могут выступать соответствующие межатомные расстояния, эффективно включаемые в Q .

Различают адиабатические и неадиабатические поверхности потенциальной энергии. Критерием адиабатичности (выполнения приближения Борна — Оппенгеймера) является соотношение $\hbar\omega_a \ll \Delta U_0$, где ω_a — частота ядерных колебаний, ΔU_0 — разность энергий электронных уровней¹. Если это условие при некоторых координатах ядер нарушается, две поверхности потенциальной энергии сближаются настолько, что расстояние между ними становится меньше энергии колебаний ядер. При этом могут происходить неадиабатические переходы из одного электронного состояния в другое.

Способ преодоления барьера зависит от характера движения по тем или иным степеням свободы и может быть как классическим (переход через вершину барьера), так и квантовым (подбарьерный переход), в зависимости от формы барьера и характерных частот. Не все степени свободы реагентов и среды создают потенциальную яму для электрона, а только те, которые не успевают подстраиваться под движение электрона. Быстрые (безынерционные) степени свободы определяются, в частности, электронной составляющей поляризации растворителя (она описывается величиной диэлектрической постоянной ϵ_{op} , см. раздел 2.7), а также поляризацией, создаваемой внутренними электронами в реагентах. Критерием того, является данная степень свободы с частотой ω классической или квантовой, служит соблюдение одного из условий: $\hbar\omega \ll kT$ (классическая) или $\hbar\omega \gg kT$ (квантовая).

На динамическую роль растворителя впервые указал Р. Герни (1931 г.), рассматривавший гетерогенный электрохимический процесс. Затем В. Либби (1952 г.) высказал предположение о том, что значительная часть франк-кондоновского барьера обусловлена поляризацией растворителя. В конце 40-х — начале 50-х годов XX в. были выполнены важные работы по теории безызлучательных переходов (С. И. Пекар, Р. Кубо и И. Тоёдзава, М. Лэкс), на основе которых предпринимались первые попытки описания переноса электрона в полярных жидкостях с учетом реорганизации растворителя (Р. Платцман и Дж. Франк, А. С. Давыдов, М. Ф. Дейген). Наиболее последовательная теория электронного переноса в рамках классического описания растворителя была дана Р. Маркусом (1956 г.). Аналогичный подход с 1958 г. развивался и Н. Хашем, принявшим во

¹ Постоянная \hbar равна $h/2\pi$, где h — постоянная Планка.

внимание также изменения внутримолекулярных степеней свободы в классическом приближении¹.

Развитие строгой квантово-механической теории было начато в 1959 г. работой В. Г. Левича и Р. Р. Догонадзе и продолжено Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджевым и А. М. Кузнецовым. В работах этой школы была построена также теория переноса протона. Впоследствии квантово-механическая теория была обобщена на широкий круг реакций переноса заряда, включающий и реакции с разрывом связи (А. М. Кузнецов, Э. Д. Герман и др.)². Чтобы предсказать наиболее вероятные пути перехода барьера, необходима квантовая теория, но для многих систем достаточно классического описания, оперирующего с параболической формой электронных термов (гармоническое приближение). Классическая версия теории применима главным образом к реакциям без разрыва связи в отсутствие высокочастотных колебаний в системе, в первую очередь — для реакций с участием комплексов переходных металлов, в которых в основном реорганизуются связи металла — лиганда (низкочастотные колебания).

Общее выражение для константы скорости переноса электрона $k_{\text{пп}}$ можно записать в виде:

$$k_{\text{пп}} = A_{\text{пп}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (9.7.1)$$

где $A_{\text{пп}}$ — предэкспоненциальный множитель; ΔG^{\ddagger} — свободная энергия активации отдельного элементарного акта реакции.

Приведем пример теоретического расчета энергии активации для параболических поверхностей потенциальной энергии, изображенных на рис. 9.25, а. Исходной равновесной конфигурации начального состояния отвечает координата Q_1 , а конечного — Q_2 . Координата Q^* характеризует ориентацию диполей и длины связей в переходном состоянии реакции. Все кривые получены суммированием потенциальной энергии системы растворитель + зарженные частицы и полной энергии электрона при различных значениях обобщенной координаты Q . Для такого неадиабатиче-

¹ Р. Маркус впоследствии детализировал свою теорию, существенно расширив условия ее применимости (в том числе рассмотрев и внутримолекулярную реорганизацию, а также системы, в которых происходит гетерогенный перенос электрона). При этом он в основном ограничивался классическим подходом. В 1992 г. Рудольф Маркус удостоен Нобелевской премии по химии за вклад в теорию переноса электрона в химических системах.

² Различные аспекты теории переноса заряда с учетом квантовых эффектов рассматривались в работах Н. Сутина, Н. Кестнера, Дж. Логана и Дж. Джортнера, В. Шмиклера, В. Филштиха, С. Христова, Й. Ульструпа, Л. Зусмана и др.

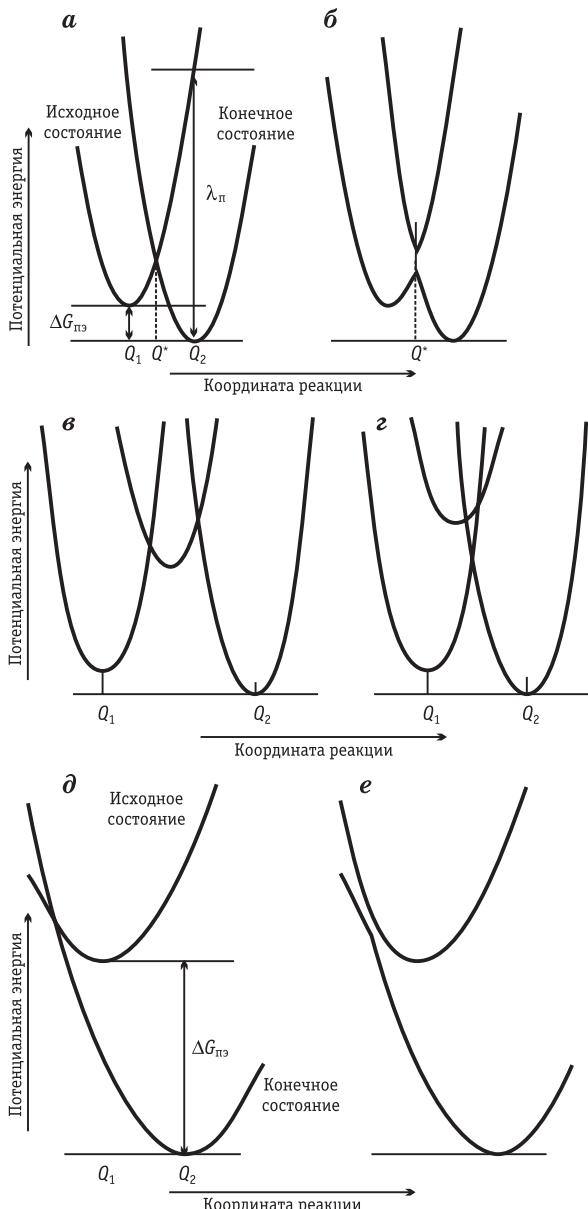


Рис.9.25. Схематическое изображение электронных термов для реакций одноэлектронного (*a*, *b*, *d*, *e*) и двухэлектронного (*c*, *g*) процессов в случае неадиабатического (*a*, *b*, *c*, *d*) и адабатического (*b*, *e*) переноса в нормальной (*a*–*c*) и инвертированной (*d*, *e*) маркусовских областях

$\Delta G_{\text{пз}}$ — изменение свободной энергии реакции; $\lambda_{\text{п}}$ — полная энергия реорганизации

ского процесса ($\hbar\omega$ и ΔU сопоставимы) энергию активации можно рассчитать из геометрических соображений (Р. Маркус, 1955 г.). Если термы начального состояния $U_n(Q)$ и термы конечного состояния $U_k(Q)$ имеют параболическую форму с одинаковой частотой (крутизной):

$$U_n(Q) = \frac{1}{2} \hbar\omega(Q - Q_1)^2 + U_n^0, \quad (9.7.2)$$

$$U_k(Q) = \frac{1}{2} \hbar\omega(Q - Q_2)^2 + U_k^0, \quad (9.7.3)$$

то из равенства $U_n(Q^*) = U_k(Q^*)$ можно определить положение точки пересечения парабол. Приравнивая (9.7.2) и (9.7.3) при $Q = Q^*$ и учитывая, что изменение свободной энергии реакции составляет $U_k^0 - U_n^0 = \Delta G_{\text{из}}$, получим следующее равенство:

$$\Delta G_{\text{из}} = \frac{1}{2} \hbar\omega(Q_2 - Q_1)[2Q^* - (Q_2 + Q_1)]. \quad (9.7.4)$$

Введем обозначение

$$\lambda_n = \frac{1}{2} \hbar\omega(Q_2 - Q_1)^2, \quad (9.7.5)$$

которое определяет параметр теории — полную энергию реорганизации системы — как разность энергий конечного и начального состояний при равновесном значении координаты реакции. Уравнение (9.7.5) справедливо только при условии симметрии обсуждаемых термов, а определяемая им величина одинакова для прямой и обратной реакций (этому случаю отвечает рис. 9.25, a). В общем случае для термов произвольной формы (в том числе для парабол разной крутизны) энергия реорганизации определяется как $U_k^0(Q_1) - U_n^0$.

С учетом (9.7.5) координату точки пересечения из (9.7.4) можно выразить следующим образом:

$$Q^* = \frac{\Delta G_{\text{из}}}{\sqrt{2\hbar\omega\lambda_n}} + \frac{1}{2}(Q_2 + Q_1). \quad (9.7.6)$$

Комбинируя (9.7.6) в (9.7.4) и учитывая (9.7.5), получим для энергии активации $\Delta G^* = U_n(Q^*) - U_n^0$:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} \hbar\omega \left[\frac{\Delta G_{\text{из}}}{\sqrt{2\hbar\omega\lambda_n}} + \frac{Q_2 - Q_1}{2} \right] = \frac{(\Delta G_{\text{из}} + \lambda_n)^2}{4\lambda_n}. \quad (9.7.7)$$

Подчеркнем, что выражение (9.7.7) справедливо только для случая неадиабатического переноса электрона, происходящего в условиях нарушения адиабатического приближения при сближении термов начального и конечного состояний. В случае адиаба-

тического переноса ΔU_9 становится настолько велика, что возникают два адиабатических терма (см., например, рис. 9.25, б), по нижнему из которых классически движется система. Высота активационного барьера при этом снижается по сравнению с аналогичной для неадиабатических реакций. Расчет энергии активации адиабатических процессов является одной из важных задач современной теории элементарного акта (здесь эта сложная проблема не рассматривается).

Энергия активации ΔG^\ddagger в уравнениях (9.7.1) и (9.7.7) относится непосредственно к элементарному акту химической реакции и не включает в себя затраты энергии, связанных с образованием реакционной пары, например, с подводом заряженных частиц друг к другу на расстояние r_{\min} . Если же подобные соотношения записывают для наблюдаемой константы скорости $k_{\text{эксп}}$ [уравнение (4.9.1)], то в энергию активации необходимо дополнительно включить также слагаемое $U(r_{\min})$. Для двух ионов, участвующих в гомогенной реакции, оно может быть представлено энергией образования ионной пары [см. уравнение (3.6.3)], т. е. соответствует зависящему от температуры множителю константы ионной ассоциации K_{acc} и имеет смысл электростатической работы *ближения реагентов*. Изменение свободной энергии реакции $\Delta G_{\text{пз}}$ определяется разностью равновесных энергий продуктов и реагентов, т. е. разностью стандартных потенциалов редокс-систем реагент — продукт и электростатическими поправками, которые ниже специально обсуждаются для гетерогенных реакций.

Полную энергию реорганизации обычно разделяют на внешнюю (λ_p) и внутрисферную ($\lambda_{\text{вн}}$) составляющие:

$$\lambda_{\text{п}} = \lambda_p + \lambda_{\text{вн}}. \quad (9.7.8)$$

Слагаемое λ_p отражает вклад в франк-кондоносский барьер энергии реорганизации растворителя, а слагаемое $\lambda_{\text{вн}}$ — вклад реорганизации связей в частицах реагентов.

В узком интервале $\Delta G_{\text{пз}}$ возможно линейное разложение выражения (9.7.7) по $\Delta G_{\text{пз}}$:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_{\text{п}}}{4} + \alpha \Delta G_{\text{пз}}, \quad (9.7.9)$$

где α определяется условием

$$\alpha = \frac{\partial(\Delta G^\ddagger)}{\partial(\Delta G_{\text{пз}})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{\text{пз}}}{2\lambda_{\text{п}}}. \quad (9.7.10)$$

Чтобы получить соотношение (9.7.10), проводят дифференцирование правой части уравнения (9.7.7) по $\Delta G_{\text{пз}}$ в узком интервале изменений этой величины, много меньших $\lambda_{\text{п}}$. Коэффициент переноса α зависит, таким образом, от $\Delta G_{\text{пз}}$, а следовательно, различается для разных интервалов этой величины. Если предэкспоненциальные множители для некоторой группы неадиабатических реакций с близкими $\Delta G_{\text{пз}}$ не очень различаются, то выражение (9.7.9) становится эквивалентным соотношению Брёнстеда (4.9.11) и обосновывает смысл эмпирического коэффициента пропорциональности в этом соотношении. Для переноса электрона между одинаковыми по химической природе ионами $\Delta G_{\text{пз}} = 0$ и $\Delta G^{\ddagger} = \lambda_{\text{п}} / 4$, $\alpha = 0,5$. Ширина интервала свободных энергий реакции, в которой сохраняется приблизительное постоянство α , как видно из уравнения (9.7.10), тем больше, чем выше полная энергия реорганизации.

Если же предэкспоненциальные множители для нескольких процессов существенно различны, соотношение Брёнстеда нарушается. Это типично, например, для низкотемпературных реакций, в которых доминирует подбарьерное туннелирование, и для мостиковых реакций, протекающих через реальное короткоживущее промежуточное состояние.

Именно величина предэкспоненциального множителя определяет низкую вероятность одновременного перехода двух электронов — реакции, которая в принципе возможна при расположении электронных термов, показанном на рис. 9.25, г. Обычно при двух- и многоэлектронном переносе реализуется ситуация, изображенная на рис. 9.25, в (последовательный перенос).

Как видно из формулы (9.7.10), при значительных по абсолютной величине отрицательных $\Delta G_{\text{пз}}$ величина α меняет знак, что соответствует изменению знака зависимости скорости реакции от $\Delta G_{\text{пз}}^1$. Соответствующую область $\Delta G_{\text{пз}}$ называют *инвертированной маркусовской областью*. Ее свойства были подробно исследованы на примере реакций фотопереноса электрона. На рис. 9.25, д, е приведены примеры взаимного расположения электронных термов в инвертированной маркусовской области, а на рис. 9.26 — схемы соответствующих оптических переходов. В инвертированной маркусовской области становится возможна

¹ Некоторые квантовые эффекты, которые здесь не обсуждаются, приводят к нарушению симметрии уравнения (9.7.10) в инвертированной области. При этом снижение скорости процесса с ростом абсолютной величины $\Delta G_{\text{пз}}$ происходит не столь резко, как ее увеличение в обычной области.

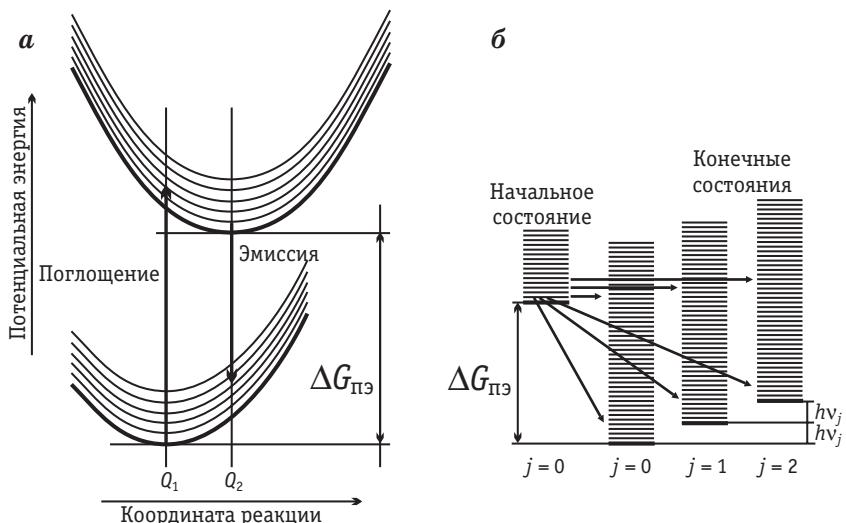


Рис. 9.26. Оптические переходы в инвертированной маркусовской области:
 а — электронные термы; б — схематическое изображение колебательных мод (горизонтальными стрелками изображены безызлучательные переходы, наклонными — флуоресценция)

флуоресценция — излучательный переход, на рис. 9.26 — наклонные стрелки.

Величины λ_p и $\lambda_{\text{вн}}$ являются модельными параметрами теории. Ниже кратко рассмотрены методы их расчета и сопоставления с экспериментом.

Простейшая маркусовская формула для λ_p основана на борновском рассмотрении сольватации реагентов, аппроксимируемых сферами с радиусами a_1 и a_2 :

$$\lambda_p = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (9.7.11)$$

где $R > (a_1 + a_2)$ — расстояние между центрами сфер.

Как и все другие соотношения модели Борна, уравнение (9.7.11) не учитывает диэлектрического насыщения, ион-ионного и других видов взаимодействий, поэтому предпринимались многочисленные попытки усовершенствования расчета энергии реорганизации, в том числе направленные на более точный учет формы и микроскопического строения реагента в рамках континуальных подходов (Ю. И. Харкац, А. М. Кузнецов, Э. Д. Герман). Ниже приводятся некоторые относительно простые формулы, позволяющие оценить величины поправок к уравнению (9.7.11).

Если $R \approx a_1 + a_2$, то растворитель в пространстве между реагентами существенно структурирован и не участвует в процессе реорганизации. Величина λ_p оказывается при этом ниже, чем рассчитанная по уравнению (9.7.11), на величину $\Delta\lambda_p$, равную

$$\Delta\lambda_p = \frac{1}{4} \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times \\ \times \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{R}{R^2 - a_i^2} \left[\frac{a_i^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_i^2}{R^2} \right) \ln \frac{R + a_i}{R - a_i} \right] \right\}. \quad (9.7.12)$$

При типичных размерах реагентов 0,3–0,5 нм поправка составляет около 20%.

Если частицы имеют несферическую форму, их можно в первом приближении представить проводящими эллипсоидами. Величина λ_p при этом окажется зависимой от взаимного расположения частиц (рис. 9.27) и для сплюснутых и вытянутых эллипсоидов вращения¹ будет описываться соответственно выражениями

$$\lambda_p = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\arctg(\sqrt{a_i^2 - c_i^2}/c_i)}{2\sqrt{a_i^2 - c_i^2}} - \frac{1}{R} \right] \quad (9.7.13)$$

и

$$\lambda_p = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times \\ \times \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\ln[(a_i + \sqrt{a_i^2 - c_i^2})/(a_i - \sqrt{a_i^2 - c_i^2})]}{2\sqrt{a_i^2 - b_i^2}} - \frac{1}{R} \right], \quad (9.7.14)$$

где a_i и c_i — полуоси эллипсоидов вращения.

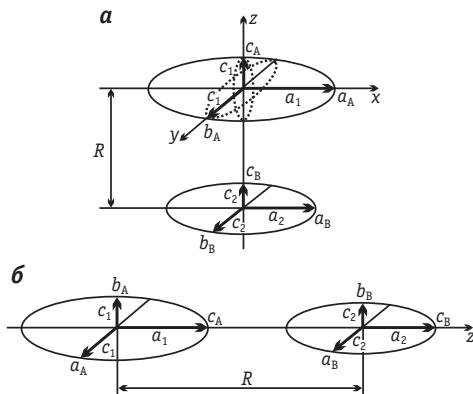


Рис. 9.27. Возможные расположения реагентов в модели проводящих эллипсоидов вращения

¹ Вытянутый эллипсоид вращения имеет две равные малые полуоси c (такую форму имеют протяженные квазилинейные молекулы), а сплюснутый — две равные большие полуоси a (это типично для ароматических соединений). Для эллипсоидов произвольной геометрии получаются более громоздкие выражения.

Модель проводящих эллипсоидов удовлетворительно согласуется с экспериментом, например, для редокс-процессов с участием ароматических молекул плоской формы. В первом приближении энергия реорганизации для частицы в форме эллипсоида близка к таковой для сферы с радиусом, равным эффективному радиусу эллипсоида (кубическому корню из произведения трех полуосей).

Ряд моделей учитывает «непроводящие» свойства частиц, т. е. эффективное снижение диэлектрической постоянной в объеме диэлектрической полости, образуемой реагентами.

Не останавливаясь подробно на непримитивных моделях реорганизации растворителя, отметим простое выражение теории MSA (среднесферическое приближение, параметры которого обсуждались в разделе 3.8) для реакций электронного обмена ($a_1 = a_2 = a$) при контактном расстоянии $R = 2a$:

$$\lambda_p = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{ст}}} \right) - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + r_s/(\lambda_s a)} \right]. \quad (9.7.15)$$

Уравнение (9.7.15), в котором r_s обозначает радиус молекулы растворителя, а коэффициент λ_s является параметром MSA [уравнение (3.8.6)], также приводит к уменьшению величин λ_p по сравнению с рассчитанными по маркусовскому уравнению (9.7.11) на 20 % и более.

Строгий подход к расчету внутрисферной составляющей энергии реорганизации $\lambda_{\text{вн}}$ основан на сравнении полных энергий частиц в равновесной конфигурации до и после переноса (отрыва) электрона. Такие расчеты возможны методами квантовой химии и в общем случае приводят к неравным значениям $\lambda_{\text{вн}}$ для прямого и обратного процессов. Это соответствует нарушению симметрии термов. Однако в первом приближении для систем с не слишком выраженной асимметрией внутрисферной составляющей в рамках гармонического приближения величину $\lambda_{\text{вн}}$ можно рассчитать суммированием по всем внутримолекулярным колебаниям обоих реагентов:

$$\lambda_{\text{вн}} = \frac{1}{2} \sum_j [f_j (\Delta Q_j)^2], \quad (9.7.16)$$

где ΔQ_j — разности длин связей в окисленной и восстановленной формах, а f_j — средневзвешенные силовые постоянные, которые рассчитывают из силовых постоянных j -х степеней свободы для окисленной (f_{ox}) и восстановленной (f_{red}) форм по формуле

$$f_j = \frac{2f_{ox}f_{red}}{f_{ox} + f_{red}}. \quad (9.7.17)$$

Величины λ_p в водных растворах для реагента обычных размеров составляют, как правило, не более 100–130 кДж/моль, а аналогичные величины $\lambda_{\text{вн}}$ существенно зависят от природы реагентов. Среди октаэдрических комплексов переходных металлов наименьшими значениями $\lambda_{\text{вн}}$ характеризуются многие комплексы Fe(III/II) и Ru(III/II) (до 10–20 кДж/моль), а наиболее высокими — комплексы Cr(III/II) и Co(III/II) (100–200 кДж/моль). Столь же широк и разброс значений $\lambda_{\text{вн}}$ для органических реагентов. Различия в полных энергиях реорганизации могут, таким образом, приводить к различию констант скорости на несколько порядков. Однако не менее важным параметром, определяющим такие различия, является предэкспоненциальный множитель.

Так как в принципе переход электрона возможен при любом расстоянии x между частицами, при расчете константы скорости следует интегрировать выражение в правой части уравнения (9.7.1) от расстояния максимального приближения x_0 (например, контактного) до бесконечности. Поскольку вероятность переноса обычно резко убывает с ростом x , в константу скорости вносят заметный вклад в основном частицы, удаленные на расстояние не более чем $x_0 + \delta x$. Величину δx называют *толщиной реакционного слоя*¹. Как правило, игнорируя более слабую, чем для вероятности переноса, зависимость ΔG^* от x , используют выражение (9.7.1) сомножителем

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} dx, \quad (9.7.18)$$

где $\kappa_{\text{эл}}$ имеет смысл среднего по интервалу от x_0 до $x_0 + \delta x$ электронного трансмиссионного коэффициента, а $\omega_{\text{эфф}}$ представляет собой частотный множитель, усредненный по всем видам колебаний (см. ниже).

При теоретическом расчете трансмиссионного коэффициента учитывается, что он характеризует вероятность перехода с терма начального состояния на терм конечного при многократном прохождении через точку Q^* . Для неадиабатических процессов, ха-

¹ В первоначальной версии теории Маркуса предполагалось, что перенос электрона возможен только при соударении частиц, поэтому выражение для предэкспоненциального множителя совпадало с известной из теории соударений величиной $A_{\text{г}}$ для процессов в газовой фазе: $A_{\text{п}} = A_{\text{г}} = [kT / (2\pi m)]^{1/2}$; m — масса частицы. При комнатной температуре величина $A_{\text{г}}$ составляет около $5 \cdot 10^{-3}$ см/с, а рассматриваемые ниже более точные выражения при типичных $\delta x \approx 0,1$ нм дают на порядок более высокие значения. Это отражает вклад в реакцию частиц, для которых перенос происходит без прямого соударения, т. е. на расстояниях, больших контактного.

рактеризующихся слабым перекрыванием волновых функций реагентов (см. рис. 9.25, *a*, *д*), предэкспоненциальный множитель определяется как

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{n}} kT} \right)^{1/2}, \quad (9.7.19)$$

где H_{DA} — так называемый матричный элемент для переноса электрона (резонансная энергия, возникающая из-за смешения орбиталей донора и акцептора).

Матричный элемент H_{DA} , в первом приближении не зависящий от координат ядер, определяет вероятность перехода электрона через барьер, которая тем выше, чем сильнее перекрывание. Выражение (9.7.19) справедливо только при условии $\kappa_{\text{эл}} < 1$. При достаточно высоких H_{DA} нужно использовать более сложные выражения, которые начиная с некоторой величины H_{DA} отвечают независимости предэкспоненциального множителя от степени перекрывания ($\kappa_{\text{эл}} = 1$). Этот случай соответствует адиабатическому процессу (расщепление термов, см. рис. 9.25, *б*, *е*), для которого частотный множитель может быть оценен по уравнению

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_p^2 \lambda_p}{\lambda_{\text{n}}} \right)^{1/2}. \quad (9.7.20)$$

Обычно внутримолекулярные частоты $v_{\text{вн}}$ имеют порядок 10^{13} с^{-1} , т. е. выше, чем характерные частоты релаксации растворителя v_p ($10^{12} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$), поэтому при не слишком малых внутрисферных энергиях реорганизации наибольший вклад в выражение (9.7.20) вносит «внутрисферное» слагаемое. В этих случаях $\omega_{\text{эфф}} / 2\pi$ часто называют ядерным частотным фактором. Если, напротив, значительный вклад в правую часть уравнения (9.7.20) вносит слагаемое, обусловленное релаксацией среды, то для частотного множителя в предэкспоненте в первом приближении справедливо соотношение

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \frac{1}{\tau_L} \cdot \text{const}, \quad (9.7.21)$$

где τ_L — величина, связанная с дебаевским временем релаксации τ_D соотношением $\tau_L = (\epsilon_{\text{оп}} / \epsilon) \tau_D$.

При $\lambda_{\text{вн}} \gg \lambda_p$, а также при значительных отклонениях от равновесия (т. е. при нарушении условия $\Delta G_{\text{пз}} \ll \lambda_{\text{n}}$) зависимость частотного множителя от обратного времени релаксации становится более слабой. Экспериментально для большого числа гомогенных

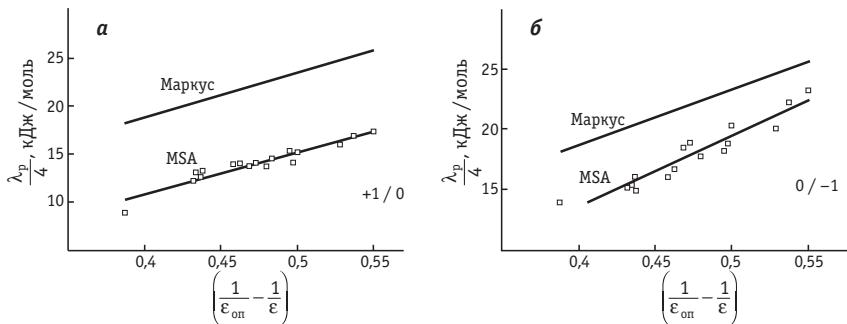


Рис. 9.28. Зависимости энергии реорганизации растворителя, рассчитанные по маркусовской формуле (9.7.11) (верхние прямые) и по модели MSA [уравнение (9.7.15), нижние прямые], от пекаровского фактора для переноса электрона в системе сферических реагентов с радиусом 0,37 нм. Моделируются редокс-переходы +1/0 (а) и 0/-1 (б) с участием кобальтоцена $\text{Co}(\text{Cp})_2$; соответствующие величины, рассчитанные из экспериментальных данных для 17 растворителей, показаны точками.

реакций адиабатического переноса электрона зарегистрирована зависимость вида $\omega_{\text{эфф}} \sim \tau_L^{-\alpha}$ ($\alpha < 1$).

Современная теория более детально описывает частотный фактор в предэкспоненте для адиабатических реакций, учитывая высокочастотные составляющие в спектрах реальных (не только дебаевских) растворителей.

Проблема влияния природы растворителя на скорость электронного переноса включает два аспекта. С одной стороны, как следует из уравнений (9.7.11)–(9.7.14), диэлектрические свойства растворителя влияют на величину энергии реорганизации, в выражение для которой входит пекаровский фактор $(1/\epsilon_{\text{оп}} - 1/\epsilon)$ (см. табл. 2.8). С этим связан так называемый статический эффект растворителя. С другой стороны, при переходе от одного растворителя к другому возможно изменение предэкспоненты, если меняется время релаксации [уравнение (9.7.21)] — в этом случае говорят о динамическом эффекте растворителя. Экспериментально подтверждается линейная зависимость энергии активации от пекаровского фактора, но величины λ_p , однако, оказываются существенно ниже теоретических, предсказываемых маркусовской формулой (9.7.11). Довольно близкие к эксперименту значения дает теория MSA [уравнение (9.7.15)], расчет по которой в первом приближении тоже соответствует линейной зависимости энергии активации от $(1/\epsilon_{\text{оп}} - 1/\epsilon)$ (рис. 9.28). На этом основании для простых оценок используют иногда поправку к уравнению (9.7.11) в виде сомножителя, меньшего единицы.

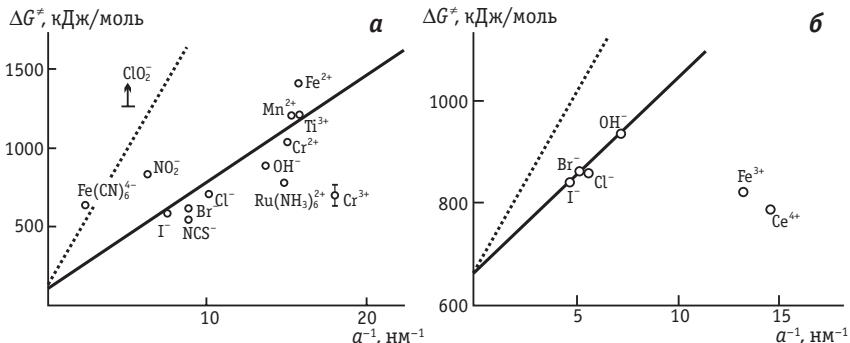


Рис. 9.29. Зависимости энергий активации, определенных из данных по фотопоглощению (а) и фотоэмиссии (б), от обратного радиуса реагента; пунктир — расчет с использованием значений λ_p , полученных по формуле (9.7.11)

Другая группа работ по проверке теории элементарного акта гомогенного переноса электрона посвящена исследованию зависимости энергии активации от размера частицы реагента. Наиболее точные результаты получены в этом направлении в работах по фотопереносу и фотоэмиссии, поскольку из полуширины полос поглощения $\Delta\nu_{1/2}$ и энергии полосы $E_{\text{эм}}$ в этих случаях можно, как показывает теория, непосредственно рассчитать полную энергию реорганизации:

$$h^2(\Delta\nu_{1/2})^2 = 16kT\lambda_{\text{п}} \cdot \ln 2 \quad (\text{фотопоглощение}) \quad (9.7.22)$$

$$E_{\text{эм}} = \Delta G_{\text{пэ}} - \lambda_{\text{п}} \quad (\text{эмиссия}).$$

На рис. 9.29 приведены сводные данные по энергиям активации для большого числа реагентов. Видно, что опытные значения в основном существенно ниже, чем предсказываемые маркусовской формулой (пунктир), т. е. поправки к ней действительно оправданы.

Экспериментально выявлены существенные отклонения в поведении некоторых систем от теории, построенной в рамках классического приближения, что стимулирует дальнейшее развитие квантовых подходов. Квантовое туннелирование возможно по траекториям, отличным от траекторий классического метода переходного состояния. Это, в свою очередь, позволяет объяснить иногда наблюдаемые на опыте неаррениусовские температурные зависимости и некоторые виды отклонений от соотношения Брёнстеда, непонятные с точки зрения классического подхода. Находят объяснения и случаи выполнения соотношения Брёнстеда (постоянство величины α) в широких интервалах свободных

энергий, в которых с точки зрения простейшего маркусовского подхода оно должно было бы нарушаться.

Квантово-механическая теория, оперируя с зависимостью скорости переноса электрона от вида спектра флуктуаций поляризации, предсказывает искажения формы поверхностей свободной энергии в результате изменений распределения электронной плотности под действием флуктуаций молекулярного окружения, а также зависимость электронного матричного элемента H_{DA} от поляризации среды для неадиабатических реакций.

Согласно квантово-механической теории неадиабатических реакций, наиболее вероятной может оказаться траектория движения по поверхности потенциальной энергии, не проходящая через седловую точку (некондоновские эффекты). Это возможно в тех случаях, когда электронный матричный элемент (и, соответственно, трансмиссионный коэффициент) для «кондоновской» траектории оказывается существенно ниже, чем для какой-либо другой.

Перспективы развития теории гомогенных химических реакций в полярной жидкости тесно связаны с состоянием квантовой химии, теории ион-ионного и ион-дипольного взаимодействий, теории полярных жидкостей и методов исследования молекулярного строения реагентов. Упомянутые выше подходы к расчету составляющих энергии активации обеспечивают достаточно высокую точность, тогда как для предэкспоненциального множителя возможны пока лишь ориентировочные оценочные расчеты, в первую очередь из-за отсутствия надежных сведений о структуре реакционного слоя и, в частности, о расстоянии переноса электрона. Это расстояние и даже его предельное значение x_0 часто не удается оценить с необходимой точностью. Для величины трансмиссионного коэффициента зависимость от x является очень резкой и в первом приближении может быть представлена формулой

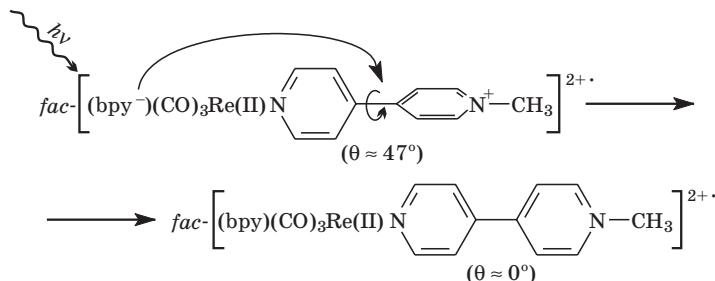
$$\kappa_{\text{ел}}(x) = \kappa_{\text{ел}}(x_0) \cdot \exp\left[-\frac{(x - x_0)}{\beta}\right], \quad (9.7.23)$$

где зависящий от природы реагентов параметр β составляет обычно от 0,05 до 0,2 нм, поэтому ошибка в определении расстояния переноса на 0,1 нм может привести к изменению полученной в расчете величины на порядок. Более точно можно определить расстояние внутримолекулярного переноса (например, в хромофорах); для реакций этого типа согласие с теорией оказывается в ряде случаев количественным.

В наиболее общем виде задачу применения физико-химических методов к исследованию непосредственно элементарного акта процессов переноса заряда можно сформулировать как построение поверхностей потенциальной энергии, для чего необходимо наблюдение динамики переноса в реальном времени, т. е. определение реальных реакционных координат.

Метод ЯМР не обеспечивает измерений на временах, сравнимых с временем переноса электрона и релаксации растворителя. Он, однако, позволяет наблюдать перемещения тяжелых частиц (причем с уникальной чувствительностью и селективностью) при использовании изотопных меток.

Колебательная спектроскопия, фиксируя изменения поглощения, обусловленные перераспределением электронной плотности в частицах комплексных соединений, дает количественную информацию о длинах связей и частотах в возбужденных и переходных состояниях. Ниже показан пример структурной трансформации, сопровождающей фотоперенос электрона в бипиридилил-карбонильном комплексе рения, — поворот плоскости одного из ароматических фрагментов:



Особенно велики возможности резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния, характерные времена которой достигают пикосекундного диапазона, а также метода туннельной колебательной спектроскопии, применимого для определения конфигураций одиночных молекул и позволяющего регистрировать спиновые состояния в условиях магнитного резонанса электронного спина одиночной парамагнитной частицы.

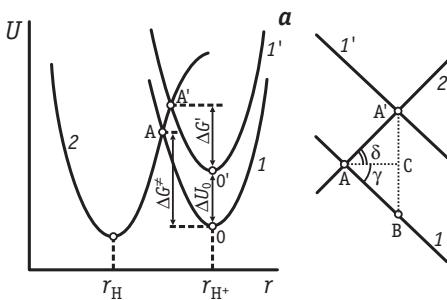
Метод лазерной фотоэмиссионной спектроскопии обеспечивает исследования релаксации растворителя по сдвигам полос во времени с разрешением от 10^{-14} с, т. е. в условиях практически полной неподвижности ядер, и мониторинг движения ядер с очень высоким разрешением по координате. Лазерная фемтосекундная спектроскопия является спектроскопией переходного

состояния, а также инструментом, с помощью которого можно вмешиваться в процесс переноса заряда на различных его этапах.

Хотя разрешение спектроскопических методов по времени вряд ли удастся резко повысить в ближайшие годы, однако и на достигнутом уровне разрешения их можно использовать для более детального наблюдения динамики процессов переноса заряда, если последние несколько заторможены. Это достигается либо понижением температуры, либо проведением реакций в вязких средах вблизи точек стеклования, в полимерных пленках и т. п.

Все рассмотренные выше основные положения теории гомогенных реакций в полярных средах лежат также в основе современной теории гетерогенного переноса электрона в электрохимических системах. Предположения о том, что стадия переноса электрона, протона и/или других заряженных частиц может быть лимитирующей в электродных процессах, высказывались еще в конце XIX в. Однако впервые в количественной форме применительно к конкретной реакции электрохимического выделения водорода это важное положение, лежащее в основе теории замедленного разряда, было сформулировано в 1930 г. М. Фольмером и Т. Эрдей-Грузом. В 1933 г. теория замедленного разряда была усовершенствована А. Н. Фрумкиным, который учел влияние электрического поля двойного слоя на перенос заряженных частиц, оставаясь в рамках феноменологического подхода, т. е. основываясь на соотношении Брёнстеда (4.9.11).

Первое теоретическое обоснование этого соотношения (его иногда называют *соотношением Брёнстеда — Поляни — Семенова*) было предложено Ю. Гориучи и М. Поляни. Основное положение их теории состоит в том, что энергия активации стадии переноса заряда обусловлена растяжением химических связей в частицах реагентов. Этот процесс можно представить соответствующими энергетическими термами. Рассматривая реакцию одноЗлектронного восстановления ионов гидроксония с образованием адсорбированного атома водорода $H_{\text{адс}}$ и молекулы воды, Гориучи и Поляни строили термы для протона, входящего в состав иона гидроксония, и $H_{\text{адс}}$ (рис. 9.30, *a*), рассматривая изменение энергии с расстоянием до поверхности электрода x . Минимумы термов r_H и r_{H^+} определяются равновесными расстояниями между поверхностью и продуктом или реагентом. Элементарный акт процесса разряда иона гидроксония в теории Гориучи — Поляни рассматривался как движение протона (с одновременным присоединением электрона) вначале по кривой 1 (растяжение связи



б $\text{H}-\text{OH}_2$), а затем по кривой 2 до точки минимума. При этом предполагалось, что распределение электронов адиабатически следует за изменением положения ядер. В этом смысле кривые на рис. 9.30 следуют рассматривать как электронные термы.

Энергия активации разряда ΔG^\ddagger определяется разностью энергий в точках А и О. Изменение потенциала электрода приводит к смещению по вертикали кривой 1 в положение 1' (так как электрон «включен» в начальное состояние), при этом изменение энергии активации ΔG^\ddagger можно связать с изменением энергии начального состояния ΔU_0 , рассмотрев область пересечения парабол (9.30, б). Аппроксимируя небольшие отрезки парабол прямыми линиями, легко показать, что искомое соотношение, выражаемое отношением

длин отрезков $\frac{CB}{A'B}$, равно $\frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{\Delta U_0} = \frac{\operatorname{tg} \gamma}{\operatorname{tg} \delta + \operatorname{tg} \gamma} = \alpha < 1$. Таким образом, коэффициент переноса α в соотношении Брёнстеда определяется углом пересечения потенциальных кривых, описывающих растяжение связи в реагирующей частице, и при одинаковых наклонах пересекающихся ветвей термов составляет 0,5.

К приближениям теории Гориучи — Поляни, наряду с адиабатическим характером процесса переноса электрона, следует отнести также игнорирование роли растворителя и строения металла. Последнее можно учесть на полупhenomenологическом уровне, полагая, что зависящая от природы металла энергия адсорбции атомов водорода определяет положение терма продукта. Предпринимались попытки различных уточнений этой теории, в том числе анализ асимметричных термов, для пересечения которых величина α заведомо отлична от 0,5. Необходимо отметить, что в рамках теории Гориучи — Поляни нельзя обосновать постоянство α в широком интервале потенциалов электрода, так как наклон ветвей параболы плавно изменяется. В еще большей степени это касается и термов иной формы, когда нельзя использовать гармоническое приближение.

В 1960-х годах в работах В. Г. Левича, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецова, Ю. А. Чизмаджева и др. получила развитие квантово-механическая теория элементарного акта переноса заряда на межфазных границах. Практически одновременно Р. Маркус распространил развитые им представления об элементарном акте гомогенных редокс-реакций на электрохимические процессы. Именно эти фундаментальные работы составляют основу современной физической теории в электрохимической кинетике.

В основе такой теории лежат рассмотренные выше представления о реорганизации полярной среды при переносе заряда. Величина энергии реорганизации растворителя λ_p для сферического реагента с радиусом a может быть оценена по формуле

$$\lambda_p = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (9.7.24)$$

где R — половина расстояния между центром сферы и центром индуцируемого ею в металле заряда изображения, т. е. фактически расстояние от центра сферы до поверхности электрода.

Формула (9.7.24) получается из маркусовской формулы (9.7.11) при рассмотрении переноса между реагентом и зарядом изображения, вблизи которого полярная среда не реорганизуется. Аналогичным образом из формул (9.7.12)–(9.7.15) получаются уточненные выражения для λ_p , учитывающие наличие пролойки с пониженной диэлектрической проницаемостью между реагентом и электродом (И.-П. Ли, М. Ньютон), несферичность реагента (Ю. И. Харкац), собственные размеры диполей растворителя (В. Р. Фосетт и Х. Блюм).

Если реорганизация растворителя вносит основной вклад в формирование франк-кондоновского барьера, то для анализа кинетики элементарного акта достаточно построить термы, отражающие зависимость энергии от координаты растворителя. В общем случае, однако, необходимо учитывать еще и изменение потенциальной энергии в ходе электродного процесса, связанное с растяжением химических связей (если соответствующие частоты являются классическими), поэтому необходимо анализировать более сложные поверхности потенциальной энергии (рис. 9.31) или их сечения по разным координатам реакции. Вклад растяжения связей в формирование барьера описывается величиной внутрисферной энергии реорганизации $\lambda_{\text{вн}}$. Эту величину можно оценить по формуле (9.7.16), подставляя в нее силовые постоянные и изменения длин связей только для одного реагента. Можно также найти $\lambda_{\text{вн}}$ путем квантовохимического

расчета полных энергий для реагента (продукта) и промежуточных конфигураций, возникающих после переноса электрона и сохраняющих геометрию реагента (продукта). При этом получается, соответственно, внутрисферные энергии реорганизации для прямого ($\bar{\lambda}_{\text{вн}}$) и обратного ($\bar{\lambda}_{\text{вн}}'$) процессов, которые в общем случае различаются (рис. 9.32).

Величины λ_p для реагентов обычного размера составляют в водных растворах 50–150 кДж/моль, т. е. меньше, чем для гомогенных реакций, в которых реорганизация среды имеет место для двух реагирующих частиц. Величины $\lambda_{\text{вн}}$ изменяются в более широких пределах — примерно от 10 до 200 кДж/моль, а факторы асимметрии внутрисферной составляющей $v = \bar{\lambda}_{\text{вн}} / \bar{\lambda}_{\text{вн}'}$ могут достигать 1,5–2,0, а также быть меньше 1.

Свободная энергия процесса переноса электрона $\Delta G_{\text{пэ}}$ в электрохимической реакции вида (9.1.А) определяется перенапряжением и разностью работ приближения реагентов (W_0) и отвода продуктов (W_R):

$$\Delta G_{\text{пэ}} = F\eta + W_R - W_0. \quad (9.7.25)$$

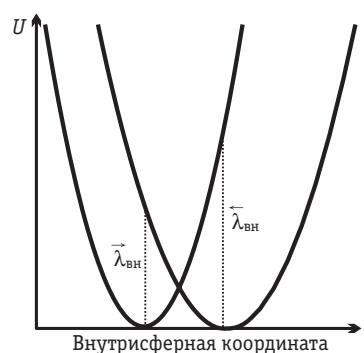


Рис. 9.32. Схематическое изображение сечения термов по внутрисферной координате реакции для случая асимметричной внутрисферной реорганизации

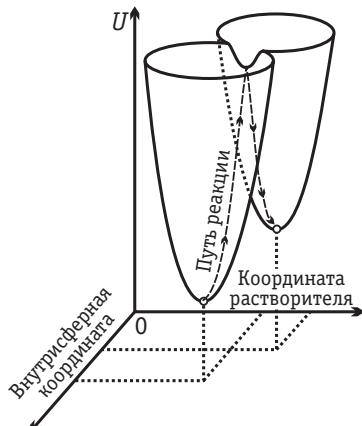


Рис. 9.31. Зависимости электронных термов начального и конечного состояний от координат растворителя и растяжения химических связей с низкими частотами собственных колебаний

Работа приближения (отвода) — это энергия, которую необходимо затратить для перемещения частицы реагента из объема раствора в реакционный слой на межфазной границе или перемещения частицы продукта из реакционного слоя в объем раствора. В зарубежной литературе для этих составляющих свободной энергии употребляется термин *work term*.

При $v = 1$ выражение для энергии активации элементарного акта переноса электрона в рамках теории Маркуса имеет вид, аналогичный соотношению (9.7.7):

$$\Delta G^\neq = W_O + \frac{(\Delta G_{\text{п}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}; \quad (9.7.26)$$

полная энергия реорганизации $\lambda_{\text{п}}$ в нем определяется формулой (9.7.8). Напомним, что в (9.7.7) слагаемое, описывающее работу приближения реагентов, опущено, так как оно учитывается для гомогенных реакций в предэкспоненциальном множителе через величину K_{acc} .

В узком интервале перенапряжений линейным разложением квадратичного члена в правой части уравнения (9.7.26) можно получить уравнение

$$\Delta G^\neq = W_O + \alpha(F\eta + W_R - W_O) + \lambda_{\text{п}}/4, \quad (9.7.27)$$

в котором параметр α , имеющий смысл наблюдаемого коэффициента переноса, определяется формулой (9.7.10), т. е. уменьшается с ростом перенапряжения¹.

Величины W_O и W_R складываются из двух составляющих — энергий электростатических и адсорбционных взаимодействий реагента и продукта с заряженной межфазной границей. Для сферических реагентов простого строения электростатическую составляющую этих величин можно выразить через потенциал в плоскости локализации соответствующих частиц; в частности, если реагент и продукт локализованы в одной и той же плоскости, параллельной поверхности электрода, то можно использовать, по аналогии с теорией замедленного разряда, понятие ψ_1 -потенциала:

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R. \quad (9.7.28)$$

Поскольку $z_O = z_R + 1$, подставляя (9.7.27) в (9.7.28) и учитывая (9.7.1), получим для узкого интервала перенапряжений выражение, аналогичное уравнениям теории замедленного разряда [см., например, (9.1.38)]. При этом величина $\exp(-\lambda_{\text{п}}/4)$ включается в k_0 . Таким образом, последняя получает физическое обоснование, благодаря которому проясняется смысл двух феноменологических параметров — коэффициента переноса, зависящего от перенапряжения и $\lambda_{\text{п}}$, и константы скорости, зависящей от $\lambda_{\text{п}}$.

Экспериментальная проверка уравнения (9.7.26) [в комбинации с приведенной выше формулой (9.7.10)] проводилась для ряда систем, что требовало снятия диффузионных ограничений в достаточно широком интервале перенапряжений. Надежно установлено снижение α с перенапряжением для ряда органических реагентов в неводных средах (Дж.-М. Савьян).

¹ Здесь для катодного процесса $\eta = (E - E^0) < 0$.

сих пор не решен вопрос о причинах постоянства величины α для реакции катодного выделения водорода на ртутном электроде в чрезвычайно широком интервале потенциалов, что иногда рассматривают как противоречие с теорией Маркуса. Причины такого расхождения с предсказаниями теории лежат, по-видимому, в сложности механизма разряда иона гидроксония, выводящей эту реакцию за рамки допущений теории Маркуса. Нельзя исключить, что энергии адсорбции продуктов ($H_{\text{адс}}$ и молекул воды) зависят от потенциала (заряда) электрода (на это указывают результаты квантово-химического моделирования) и компенсируют снижение α с перенапряжением.

Важной проблемой экспериментальной проверки теории является корректный учет кулоновских взаимодействий реагента и продукта с электродом, особенно существенный для реагентов с высоким по абсолютной величине зарядом и при протекании реакций на электроде с зарядом того же знака (например, для процессов восстановления анионов). В таких условиях работы приближения по абсолютной величине велики, и их изменения с ростом перенапряжения часто оказывают более заметное влияние на зависимость тока от потенциала, чем изменения коэффициента переноса. В настоящее время развит квантово-химический подход к анализу кулоновских взаимодействий, учитывающий не только размеры и форму реагента, но и распределение заряда между входящими в его состав атомами. Такой подход выявляет и позволяет количественно проанализировать целый ряд эффектов, которые нельзя учесть в моделях точечного или сферического реагента. Например, при локализации значительного заряда на каком-либо периферийном фрагменте реагента (т. е. при наличии дипольного момента) создаются условия для преимущественной ориентации несимметричных частиц в реакционном слое. Для нейтральных реагентов ($z_0 = 0$) при определенных пространственных распределениях заряда по объему частицы работа приближения оказывается ненулевой. Для реагентов большого размера (сравнимого с дебаевской длиной экранирования) зависимость работ приближения от концентрации фонового электролита оказывается более сложной, чем предсказываемая простыми соотношениями теории Гуи — Чапмена. Более тонкий учет кулоновских взаимодействий при построении исправленных тафелевских зависимостей привел к пересмотру ряда определенных ранее из эксперимента величин α , что создает основу для независимой проверки соотношений теории Маркуса.

В ходе такой проверки удалось выявить еще один фактор, зависящий от заряда электрода и не учтенный в рамках теории замедленного разряда. Он связан с параметром δx в уравнении (9.7.18), который называют толщиной реакционного слоя или реакционным объемом (последнее не вполне точное название является прямым переводом употребляемого для δx в зарубежной литературе названия reaction volume).

Несмотря на то, что вероятность электронного переноса резко ослабевает с расстоянием, реакционный слой нельзя рассматривать просто как набор реагентов в одной плоскости, параллельной поверхности электрода. Вклад в суммарный процесс вносят частицы реагента, находящиеся на разных расстояниях, хотя преобладает в общем случае именно вклад частиц на расстоянии максимального приближения x_0 . При более строгом рассмотрении в правой части уравнения (7.9.1) следует записать интеграл $A_{\text{п}} \cdot \exp(-\Delta G^{\ddagger} / RT)$ по x в пределах от x_0 до бесконечности. Подставляя в подынтегральное выражение $A_{\text{п}}$ из (9.7.18), следует записать соответствующий сомножитель как $\kappa_{\text{эл}}(x) \cdot \omega_{\text{эфф}} / 2\pi$ ($\omega_{\text{эфф}}$ не зависит от расстояния, поэтому ее можно вынести как постоянный сомножитель).

Величина ΔG^{\ddagger} в общем случае тоже изменяется с расстоянием. Учитывая (9.7.25), (9.7.27) и (9.7.11)–(9.7.15) в сочетании с (9.7.7), можно выделить две причины такой зависимости: рост энергии реорганизации растворителя с расстоянием x и зависимость W_O и W_R от x . Величина λ_p , как показывают модельные оценки, более слабо зависит от x и практически не зависит от заряда электрода. В то же время, особенно в случае высоких зарядовых чисел реагентов, W_O и W_R могут изменяться с расстоянием очень значительно.

Толщина реакционного слоя в хорошем приближении может быть рассчитана как отношение тока, полученного путем интегрирования по x , к вкладу в ток частиц, находящихся на расстоянии x_0 . Чем выше эта величина (обычно она близка к 0,1 нм), тем больший вклад в ток дают более удаленные частицы

Если анион восстанавливается на отрицательно заряженной поверхности электрода, то отталкивание частиц ослабевает с расстоянием (W_O уменьшается), поэтому и ΔG^{\ddagger} снижается с ростом x , что способствует увеличению вклада более удаленных частиц. Относительный эффект тем больше, чем выше W_O , т. е. увеличивается с ростом отрицательного заряда электрода. При восстановлении катиона в тех же условиях, напротив, притяжение ослабляется с расстоянием, причем тем сильнее, чем выше по

абсолютной величине заряд электрода. Поэтому реакционные слои в случае восстановления анионов более «размыты», чем при восстановлении катионов.

В то же время снижение $\kappa_{\text{эл}}$ с расстоянием имеет место вне зависимости от знака заряда реагента. Увеличение отрицательного заряда электрода либо вообще не оказывает влияния на характер этого спада, либо приводит к более плавному спаду (усиление электронного перекрывания реагент/электрод вследствие «выхода электронного хвоста»).

С учетом описанных выше закономерностей для восстановления анионов всегда имеет место увеличение вклада удаленных частиц при более высоких отрицательных зарядах электрода, т. е. рост δx . Для реагентов-катионов, напротив, в этих условиях возможно некоторое уменьшение δx . Это обстоятельство следует учитывать при построении и.т.з., нелинейность которых может быть, среди прочего, обусловлена игнорированием зависимости δx от заряда электрода.

При выраженной асимметрии внутрисферной реорганизации ($v \neq 1$) для расчета энергии активации в гармоническом приближении необходимо использовать следующую систему уравнений (А. М. Кузнецов):

$$\begin{cases} \Delta G^{\ddagger} = W_0 + \theta(1-\theta) \left(\lambda_p + \frac{v\bar{\lambda}_{\text{вн}}}{1+\theta+v\theta} \right) + \theta\Delta G_{\text{пэ}}; \\ \Delta G_{\text{пэ}} + v\bar{\lambda}_{\text{вн}} \frac{1-2\theta+(1-v)\theta^2}{[1-(1-v)\theta]^2} + (1-2\theta)\lambda_p = 0, \end{cases} \quad (9.7.29)$$

где θ — истинный коэффициент переноса (аналог α).

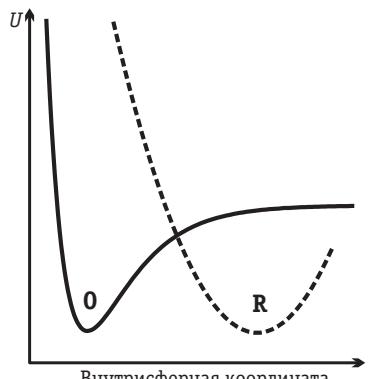


Рис. 9.33. Схематическое изображение термов для реакции переноса электрона с разрывом связи

Решая систему (9.7.29) и исключая θ , можно получить выражение, связывающее энергию активации с перенапряжением. Однако значительно более удобным является в этом случае параметрическое решение. При $v = 1$ система уравнений (9.7.29) сводится к соотношению (9.7.26).

Экспериментальная проверка системы уравнений (9.7.29) проводилась на примере электровосстановления комплексов Co(III) и Cr(III) . При этом было показано, что учитывать эффекты асимметрии необходимо

при достаточно высоких внутрисферных составляющих энергии реорганизации и отклонениях v от 1 на 10% и более.

Элементарный акт для большого числа электродных процессов нельзя описать в рамках гармонического приближения (т. е. аппроксимируя термы параболами). Прежде всего это относится к переносу электрона, сопровождающему разрывом связи. На рис. 9.33 представлены термы для этого случая, позволяющие провести расчет энергии активации с использованием предложенной Э.Д. Германом и А.М. Кузнецовым системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\ddagger = W_O + U_O(r) - U_O(r_0^0) + \lambda_p \frac{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r}}{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r} - \frac{\partial U_R(r)}{\partial r}}; \\ \Delta G_{\text{из}} = U_O(r) - U_R(r) - \lambda_p \left[1 - 2 \frac{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r}}{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r} - \frac{\partial U_R(r)}{\partial r}} \right], \end{array} \right. \quad (9.7.30)$$

где $U_O(r)$ и $U_R(r)$ — потенциалы, описывающие изменение энергии частиц реагента и продукта вдоль внутрисферной координаты r ; r_i^0 соответствует равновесному состоянию реагента.

Решение системы уравнений (9.7.30) обычно проводят численно. При этом из второго уравнения определяют корень r^* , являющийся проекцией седловой точки поверхности потенциальной энергии на ось внутрисферной координаты. Далее, задаваясь найденным значением r^* , вычисляют по первому уравнению энергию активации. Выражение для истинного коэффициента переноса в рамках этой теории имеет вид

$$\theta|_{r=r^*} = \frac{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r}}{\frac{\partial U_O(r)}{\partial r} - \frac{\partial U_R(r)}{\partial r}}. \quad (9.7.31)$$

При более простом приближенном рассмотрении реакций с разрывом связи можно ограничиться двумя крайними случаями: разрыв связи после переноса электрона и в едином элементарном акте (так называемый *концертный*, или *согласованный механизм*). При этом для энергии активации используются соотношения маркусовского типа, содержащие в квадратичном члене величину энергии разрыва связи как составляющую полной энергии реорганизации. Однако такие упрощенные соотношения справедливы только в том случае, если наклоны восходящих ветвей обоих термов близки.

Наиболее сложные проблемы теории связаны с расчетом предэкспоненциальных множителей адиабатических и неадиабатических электрохимических реакций. Общие подходы к этой проблеме (А. М. Кузнецов, В. Шмиклер), как и в случае гомогенных реакций, основаны на соотношениях (9.7.18)–(9.7.21). Однако для расчета матричного элемента необходимо решение задачи об электронном перекрывании в системе реагент/электрод. Это решение в рамках существующих моделей электронного строения металлов возможно лишь в достаточно грубых приближениях. В настоящее время развиваются также квантово-химические подходы к расчету предэкспоненциального множителя, учитывающие реальное строение реагентов (Р. Р. Назмутдинов). При этом металл рассматривается обычно в рамках модели «желе» или различных кластерных моделей.

В заключение подчеркнем: теоретическое и экспериментальное сравнение закономерностей темновых гомогенных и электрохимических реакций переноса электрона показывает, что механизмы их элементарного акта имеют общую физическую основу. Как видно из изложенного выше, важнейшие отличия двух типов процессов таковы:

- 1) в электрохимических реакциях все составляющие франк-кондонаовского барьера определяются свойствами только одного реагента, тогда как в темновых гомогенных реакциях всегда проявляются характеристические особенности строения (природы) двух или более частиц;
- 2) в электрохимических реакциях возможно плавное изменение величины свободной энергии реакции путем изменения потенциала электрода, тогда как в темновых гомогенных реакциях эта величина достаточно жестко задана для каждой пары реагентов (в узких пределах ее можно варьировать, изменения состав электролита фона)¹.

Существует, однако, еще одно важное отличие: в электрохимических реакциях «ресурс» электронов в металле практически неисчерпаем (если, конечно, металлический электрод имеет обычный размер). В следующем разделе будет показано, что благодаря этому снижения тока в инвертированной маркусовской области, типичного для гомогенных реакций, не происходит.

¹ Аналогичное сравнение можно провести для электрохимических и гомогенных фотохимических реакций, в последних (как и в гомогенных реакциях с участием сольватированного электрона) плавное варьирование свободной энергии реакции можно осуществить на опыте.

9.8. Безактивационный разряд

Наиболее существенные отклонения от маркусовских уравнений для энергии активации электродных реакций проявляются в окрестности безактивационной области и в инвертированной маркусовской области, когда величина α , формально рассчитанная по уравнению (9.7.10), принимает нулевое и даже отрицательные значения. Специфика анализа кинетики электродного процесса требует в этом случае учета электронного строения металла. Указанное серьезное ограничение позволяет преодолеть квантово-механическая теория Левича — Догонадзе — Кузнецова.

Рассматривая энергетические состояния электронов в металле [их средние потенциальные энергии в рамках модели металла-ящика (рис. 9.34)], можно получить выражение для вероятности нахождения электрона при заданной температуре $T > 0$ на уровне с энергией ϵ . Такая вероятность определяется функцией распределения Ферми — Дирака (7.10.13). Рассчитанные по формуле (7.10.13) зависимости $P(\epsilon)$ от ϵ для $T = 0$ и $T > 0$ показаны на рис. 9.35.

В электродной реакции участвуют все электроны металла. Это обстоятельство учитывается в теории интегрированием квадратичного члена в выражении для энергии активации по энергии, отсчитанной от энергии электронов на уровне Ферми (ϵ_F). В результате выражение для тока имеет вид:

$$i = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \times \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{(\lambda_n + \Delta G_{n\circ} - \epsilon')^2}{4\lambda_n RT}\right\} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon'}{RT}\right)} \rho(\epsilon') d\epsilon', \quad (9.8.1)$$

где $\epsilon' = \epsilon - \epsilon_F$, $\rho(\epsilon')$ — плотность состояний на уровне ϵ' (вблизи уровня Ферми зависимость этой величины от ϵ' для металлов является достаточно слабой).

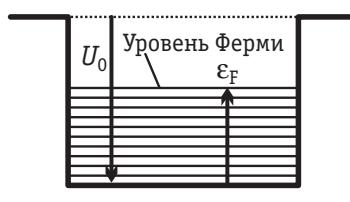


Рис. 9.34. Энергия электронов в модели металла-ящика при $T=0$

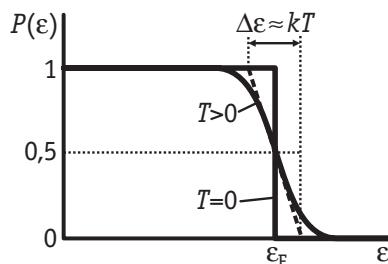


Рис. 9.35. Распределение электронов по энергиям в соответствии со статистикой Ферми — Дирака

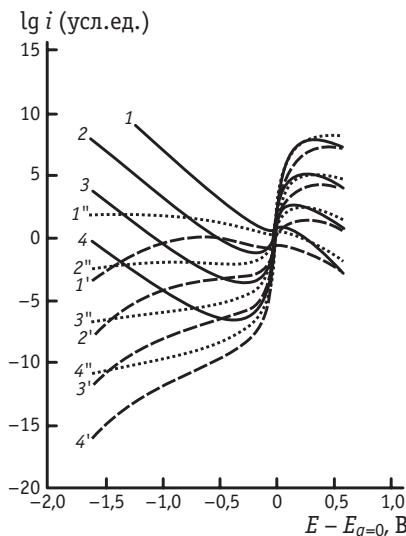


Рис. 9.36. Модельные поляризационные кривые, рассчитанные для $\lambda_{\text{п}} = 100$ кДж/моль, $(E - E_{q=0})^0 = 0,6$ В; z_0 :

$1, 1', 1'' - 0$; $2, 2', 2'' - -1$; $3, 3', 3'' - -2$; $4, 4', 4'' - -3$;
 $1-4$ — по теории замедленного разряда, $1'-4'$ — по теории Маркуса, $1''-4''$ — по уравнению (9.7.27)

Отличия уравнения (9.8.1) от маркусовских уравнений начинают проявляться при высоких перенапряжениях, тем больших, чем выше полная энергия реорганизации. В этих условиях, когда скорость процесса переноса электрона становится столь велика, что дальнейший ее рост не обеспечивается вкладом фермиевских электронов, существенный вклад, несмотря на низкие заселенности, начинают вносить электроны с более высоких уровней. В результате вместо инвертированной маркусовской области, типичной для гомогенных реакций, возникает широкая безактивационная область, в которой зависимость скорости процесса от потенциала определяется только соответствующими зависимостями величин W_0 и W_R . Дифференцируя уравнение (9.8.1) по $\Delta G_{\text{пэ}}$, можно получить соотношение для зависимости α от перенапряжения — оно отличается от линейного соотношения (9.7.10) тем, что предсказывает асимптотическое приближение α к нулю при высоких перенапряжениях.

На рис. 9.36 представлены результаты модельных расчетов поляризационных кривых для процесса электровосстановления анионов разной зарядности. Сплошные кривые 1–4 получены по уравнению теории замедленного разряда с постоянной величиной $\alpha = 0,5$. Пунктирные кривые 1'–4' рассчитаны по теории Маркуса, а штриховые 1''–4'' — по теории Левича — Догонаадзе — Кузнецова. Во всех случаях предполагалось, что предэкспоненциальный множитель постоянен и равен единице, т. е. рассматривались только различия в соотношениях для энергии активации. Вклад электронов с нефермиевских уровней приводит к существенному увеличению предсказываемого расчетом тока в инвертированной маркусовской области.

На рис. 9.36 представлены результаты модельных расчетов поляризационных кривых для процесса электровосстановления анионов разной зарядности. Сплошные кривые 1–4 получены по уравнению теории замедленного разряда с постоянной величиной $\alpha = 0,5$. Пунктирные кривые 1'–4' рассчитаны по теории Маркуса, а штриховые 1''–4'' — по теории Левича — Догонаадзе — Кузнецова. Во всех случаях предполагалось, что предэкспоненциальный множитель постоянен и равен единице, т. е. рассматривались только различия в соотношениях для энергии активации. Вклад электронов с нефермиевских уровней приводит к существенному увеличению предсказываемого расчетом тока в инвертированной маркусовской области.

Сопоставление экспериментальных поляризационных кривых для реакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода с модельными кривыми на рис. 9.36 показывает, что в широком интервале перенапряжений наиболее удовлетворительно описывает эти данные квантово-механическая теория. Ее справедливость также наглядно проявляется в форме и.т.з. (вставка к рис. 9.20). Данная реакция удобна для экспериментальной проверки из-за сравнительно небольшой полной энергии реорганизации. Хотя в ходе электродного процесса длина связей Fe–CN несколько изменяется, $\lambda_{\text{вн}}$ не превышает 10 кДж/моль, а $\lambda_{\text{п}}$ составляет не более 90 кДж/моль. Согласие, однако, не является количественным, поскольку пока не находит объяснения наблюдаемый на опыте слабый рост тока восстановления гексацианоферрата в области высоких перенапряжений. Он связан, по-видимому, со спецификой локальных электростатических взаимодействий в реакционном слое при высоких отрицательных зарядах поверхности, когда концентрация фоновых катионов на внешней плоскости Гельмгольца очень велика, и в соотношении для работ приближения типа (9.7.28) нельзя подставлять средние вдоль поверхности значения потенциалов.

Сопоставление эксперимента с теорией Левича — Догонадзе — Кузнецова подтверждает безактивационный характер электровосстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на ртутном и ртутеподобных электродах при $\Delta G_{\text{пз}}$, сравнимых с $\lambda_{\text{п}}$. Это условие выполняется в области экспериментально достижимых перенапряжений 1–1,5 В. Для другой классической модельной реакции — восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — перенапряжения в тех же условиях достигают 3 В. Казалось бы, в этом случае также есть основания ожидать безактивационного характера процесса. Однако ход и.т.з. (см. рис. 9.20) формально отвечает в данном случае росту, а не снижению α с перенапряжением. Причина этого кажущегося противоречия связана со сложным механизмом элементарного акта первой стадии восстановления пероксидисульфат-аниона (9.6.Б). Эта стадия представляет собой перенос электрона, осложненный разрывом связи (см. рис. 9.33). Значительную роль в кажущемся росте α играет и рост толщины реакционного слоя при увеличении отрицательного заряда электрода.

Представления о безактивационном разряде в рамках феноменологических моделей процессов переноса заряда получили развитие еще в 70-е годы XX в. Парадоксальным является тот факт, что безактивационный характер восстановления анионов

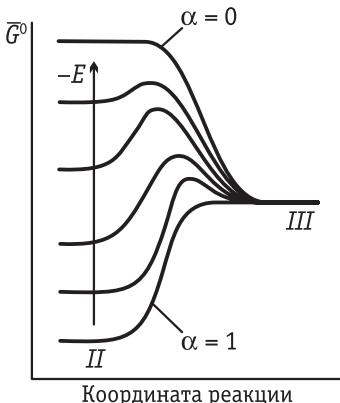


Рис. 9.37. Изменение формы кривой «электрохимическая свободная энергия — координата реакции» при значительном изменении потенциала электрода

энергия — путь реакции» (см. рис. 9.1). Как следует из раздела 9.7, эти диаграммы являются фрагментами поверхностей потенциальной энергии, т.е. качественно отражают реальные физические явления, сопровождающие передачу электрона. Теоретические подходы позволяют придать конкретный смысл понятию «путь реакции» и указать методы расчета такого рода диаграмм. При варьировании потенциальной энергии (потенциала электрода) в широких пределах возможны трансформации диаграмм, изображенные на рис. 9.37.

Как следует из рис. 9.37, при достаточно большом катодном перенапряжении энергия активации прямого процесса неизбежно обращается в нуль ($\Delta\bar{G}_\neq^0 = 0$), а потому в соотношении Брэнстеда (9.1.31) $\alpha = 0$. В этих условиях энергия активации обратного процесса $\Delta\bar{G}_\neq^0 = \bar{G}_{II}^0 - \bar{G}_{III}^0$, т.е. $\beta = 1$. Эта ситуация иллюстрирует *безактивационный процесс* (исторически более часто употребляется название «безактивационный разряд»).

При значительном сдвиге потенциала в положительную сторону (см. рис. 9.37) можно достичь положения, когда $\Delta\bar{G}_\neq^0 = \bar{G}_{III}^0 - \bar{G}_{II}^0$, т.е. энергия активации прямого процесса равна изменению свободной энергии системы. В этих условиях $\alpha = 1$, и происходит так называемый *безбарьерный разряд* (Л. И. Кришталь). Для обратного процесса в этих же условиях $\Delta\bar{G}_\neq^0 = 0$ и $\beta = 0$. Таким образом, в области безбарьерного разряда обратный процесс является безактивационным, а в области безактивационного разряда обратный процесс — безбарьерным. Вся промежуточная

при высоких перенапряжениях в те годы осознать не удалось, хотя значительный экспериментальный материал был уже накоплен. Это обусловлено многочисленностью зависящих от заряда электрода факторов, влияющих на скорость реальных процессов и, соответственно, большими трудностями определения истинного значения коэффициента переноса.

Чтобы проиллюстрировать феноменологический подход к проблеме безактивационного разряда, вернемся к диаграммам «электрохимическая свободная

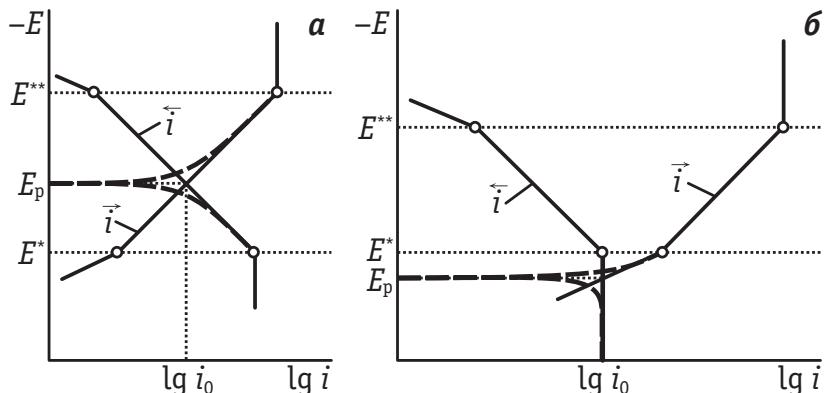


Рис. 9.38. Поляризационные кривые прямого (\vec{i}) и обратного (\vec{i}^{\perp}) токов в области безбарьерного ($E > E^{\perp\perp}$), обычного ($E^* > E > E^{\perp\perp\perp}$) и безактивационного ($E < E^{\perp\perp\perp}$) разряда (упрощенная схема):

a — $E^* > E_p > E^{\perp\perp}$; *б* — $E_p > E^*$

область потенциалов, где $0 < \alpha < 1$, соответствует обычному разряду.

Все кинетические закономерности, полученные для стадии переноса заряда, остаются справедливыми также в областях безактивационного и безбарьерного разряда при формальной подстановке в уравнения значений $\alpha = 0$ или $\alpha = 1$. Так, например, согласно уравнению (9.1.38), при $g_0 = \text{const}$, $g_R = \text{const}$ и $\Psi_1 = \text{const}$ зависимость потенциала от $\lg i$ в области безбарьерного разряда должна представлять собой прямую с наклоном $2,3RT/nF$, в области обычного разряда — прямую с наклоном $2,3RT/\alpha nF$, а в области безактивационного разряда должен наблюдаться некоторый предельный ток, не связанный с диффузионными ограничениями (рис. 9.38).

Для анализа кинетических закономерностей в указанных особых областях ранее предполагали для простоты, что переход от обычного разряда к безбарьерному или безактивационному происходит очень резко, т. е. на поляризационных кривых возникают изломы. Обозначим потенциалы, соответствующие этим изломам, через E^* и $E^{\perp\perp}$ (см. рис. 9.38). Если равновесный потенциал, при котором $\vec{i} = \vec{i}^{\perp}$, лежит между E^* и $E^{\perp\perp}$ (рис. 9.38, *а*), то область безбарьерного разряда нельзя обнаружить экспериментально: катодный процесс здесь маскируется преобладающим током анодной реакции (при $E = E^*$ $\vec{i} < \vec{i}^{\perp}$). Если же E^* расположен отрицательнее равновесного потенциала (рис. 9.38, *б*), то область безбарьерного разряда становится доступной экспериментально-

му наблюдению. В этих условиях предельный анодный ток безактивационной ионизации равен току обмена. Безбарьерный разряд можно в принципе наблюдать при электрохимическом выделении водорода на ртутном электроде. Безбарьерный разряд для этой реакции оказывается возможным, если существует достаточно быстрый путь удаления $H_{\text{адс}}$, например, по уравнению реакции *электрохимической десорбции* $H_{\text{адс}} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$. Безактивационная электрохимическая десорбция может успешно конкурировать в процессе удаления $H_{\text{адс}}$ с безактивационной ионизацией. В результате этого часть адсорбированных атомов водорода будет превращаться в H_2 , и через систему будет протекать катодный ток, лимитируемый скоростью безбарьерного разряда. Регистрация безбарьерного разряда указывает на одновременное безактивационное протекание анодного процесса.

Представляет интерес температурная зависимость энергии активации электродного процесса в области безбарьерного разряда. Проэкстраполируем зависимость типа (9.5.23) для обычного ($0 < \alpha < 1$) и безбарьерного ($\alpha = 1$) разряда до некоторой точки $\eta = \eta^*$, где обычный разряд переходит в безбарьерный и где для обоих видов разряда истинная энергия активации W должна быть одинаковой. Для такой точки из уравнений (9.5.21) и (9.5.23) получим:

$$A_0^{(\text{об})} - \alpha nF\eta^* = W - \alpha Q; \quad (9.8.2)$$

$$A_0^{(\text{бб})} - nF\eta^* = W - Q, \quad (9.8.3)$$

где индекс (об) относится к обычному, а индекс (бб) — к безбарьерному разряду.

Вычитая выражение (9.8.2) из (9.8.3) и решая полученное уравнение относительно Q , находим:

$$Q = nF\eta^* + \frac{A_0^{(\text{об})} - A_0^{(\text{бб})}}{1 - \alpha}. \quad (9.8.4)$$

Для разряда ионов водорода на ртути расчет по формуле (9.8.4) дает $Q \approx 19$ кДж/моль. Зная Q , можно вычислить истинную энергию активации W [см. соотношение (9.5.21)], а также производную равновесного гальванического потенциала по температуре [см. соотношение (9.5.20)]. Так, величине $Q = 19$ кДж/моль соответствует значение $d(\Delta_p^m \varphi_{\text{равн}})/dT = 0,7$ мВ/град.

Исследование зависимости скорости электрохимической реакции от температуры позволяет провести оценку плотности тока и перенапряжения, при которых можно ожидать перехода от обычного разряда к безактивационному. Действительно, в усло-

виях безактивационного разряда $W = 0$ и $\alpha = 0$, а потому, согласно уравнению (9.5.23), и $A = 0$. Из уравнения (9.5.23) видно, что $A = 0$ при некотором перенапряжении $\eta^{**} = A_0 / \alpha nF$. Это означает, что при $\eta = \eta^{**}$ все тафелевские прямые, приведенные на рис. 9.16, должны встретиться в одной точке, в которой должен происходить переход в так называемую безактивационную область. Из уравнения (9.5.23) следует:

$$\eta^{**} = \frac{A_0}{\alpha nF} = a - T \frac{da}{dT}. \quad (9.8.5)$$

Для реакции разряда ионов H_3O^+ на ртутном электроде в растворах HCl $a = 1,41$ В и $da/dT = -1,6 \cdot 10^{-3}$ В/град. Поэтому по формуле (9.8.5) $\eta^{**} = 1,88$ В. Далее, по формуле Тафеля (9.2.6) при $\alpha = 0,5$ и $n = 1$ рассчитываем предельный ток в безактивационной области ($1,88 = 1,41 + 0,116 \lg i_{ba}$), который составляет $i_{ba} \approx 10^4$ А/см². В настоящее время при помощи импульсной техники удалось достичь плотностей тока такого же порядка. Однако переход в безактивационную область не был обнаружен. Это противоречие объясняется тем, что приведенная оценка i_{ba} строго справедлива только при резком переходе от области обычного разряда к области безактивационного разряда, а это предположение, по-видимому, физически не вполне обоснованно (см. раздел 9.7).

Безбарьерный разряд интересен также с точки зрения проявления ψ_1 -эффектов. Например, при катодном выделении водорода из кислых растворов при $\alpha = 1$ уравнение (9.6.2) приобретает вид

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln i. \quad (9.8.6)$$

Таким образом, при безбарьерном разряде скорость выделения водорода не должна зависеть ни от концентрации кислоты, ни от строения двойного электрического слоя. Этот вывод подтверждают результаты, представленные на рис. 9.39, согласно которым на нижнем участке кривых (в области безбарьерного разряда) перенапряжение выделения водорода не зависит от состава раствора (Л. И. Кришталик).

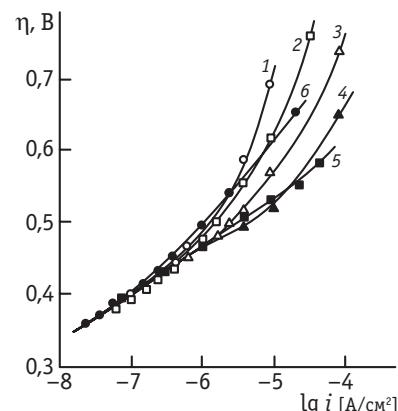


Рис. 9.39. Перенапряжение выделения водорода на ртути в подкисленных растворах солей:

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 + $1,3 \cdot 10^{-3}$ М $[(C_4H_9)_4N]Br$;
6 — 6,6 М NaBr + 0,85 М HCl

9.9. Некоторые особенности стадии переноса электрона на границе полупроводник/раствор

Кинетика переноса заряженных частиц через границу полупроводник/раствор обладает рядом особенностей, определяемых электронной структурой полупроводников (см. раздел 7.15).

Во-первых, в полупроводниках валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной шириной порядка 1 эВ. Кроме того, заряд полупроводниковой фазы не сосредоточен на поверхности, как у металлов, а распределен в некотором приповерхностном слое. В результате возникает скачок потенциала, приводящий к искривлению энергетических зон вблизи поверхности электрода (см. рис. 7.44), и энергетические уровни можно представить схемой, приведенной на рис. 9.40.

Как вытекает из теории физики твердого тела, уровень Ферми с энергией ϵ_F в объеме полупроводника всегда расположен в пределах запрещенной зоны, причем для собственных полупроводников (без примесей, доноров и акцепторов)

$$\epsilon_F \approx \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2}, \quad (9.9.1)$$

где ϵ_v — верхний уровень валентной зоны, а ϵ_c — нижний уровень зоны проводимости (см. рис. 9.40).

Если выполняется условие

$$|e_0\phi_s| < \epsilon_c - \epsilon_v, \quad (9.9.2)$$

то на поверхности электрода уровень Ферми попадает в запрещенную зону. При нарушении условия (9.9.2) уровень Ферми будет пересекаться с одной из искривленных зон и в зависимости от

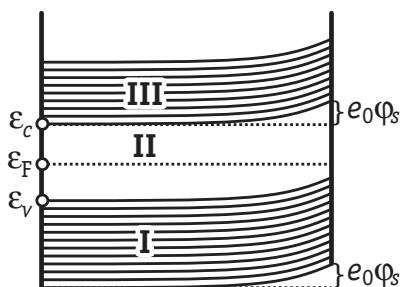


Рис. 9.40. Энергетические зоны полупроводникового электрода:

I — валентная зона, II — запрещенная зона, III — зона проводимости; ϵ_F — уровень Ферми

знака ϕ_s попадет на поверхности электрода или в валентную зону, или в зону проводимости. При этом поверхность электрода становится вырожденной, и полупроводниковый электрод ведет себя как металлический.

Предположим, что на невыраженном полупроводниковом электроде протекает простая окислительно-восстановительная реакция типа (9.1.А), причем $n = 1$. В осуществлении этой одноЭлектронной реакции могут

принимать участие как электроны зоны проводимости Θ , так и дырки валентной зоны \oplus :

$$O + \Theta \rightleftharpoons R, \quad (9.9.A)$$

$$O \rightleftharpoons R + \oplus. \quad (9.9.B)$$

Обозначим катодные токи с участием электронов зоны проводимости через i_n , а с участием дырок — через i_p . Поскольку оба процесса (9.9.A) и (9.9.B) протекают в обоих направлениях, то

$$i_n = \bar{i}_n - \bar{i}_n; \quad (9.9.3)$$

$$i_p = \bar{i}_p - \bar{i}_p. \quad (9.9.4)$$

По аналогии с металлическими электродами можно предположить, что к парциальным токам \bar{i} и \bar{i} применимы уравнения теории замедленного разряда типа (9.1.38) и (9.1.39). Однако из-за малого и зависящего от потенциала электрода числа носителей тока на поверхности полупроводника (n_s и p_s) необходимо принимать во внимание, что ток \bar{i}_n пропорционален величине n_s , а ток \bar{i}_p — величине p_s . Кроме того, следует учитывать, что энергия активации определяется скачком потенциала в плотном слое Φ_{02} , который на границе полупроводник/раствор составляет одно из трех слагаемых величины Φ_0 [см. уравнение (7.15.8)]. Для упрощения задачи обычно пренебрегают падением потенциала в диффузном слое в растворе электролита: $\Phi_2 \approx 0$. Тогда уравнения (9.9.3) и (9.9.4) принимают вид

$$i_n = F\bar{k}_n c_O n_s \exp\left(-\frac{\alpha F \Phi_{02}}{RT}\right) - F\bar{k}_n c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha)F \Phi_{02}}{RT}\right]; \quad (9.9.5)$$

$$i_p = F\bar{k}_p c_O \exp\left(-\frac{\alpha F \Phi_{02}}{RT}\right) - F\bar{k}_p c_R p_s \exp\left[\frac{(1-\alpha)F \Phi_{02}}{RT}\right]. \quad (9.9.6)$$

В условиях равновесия $i_n = 0$, $\bar{i}_n = \bar{i}_n = i_{0n}$, а также $i_p = 0$, $\bar{i}_p = \bar{i}_p = i_{0p}$, где i_{0n} и i_{0p} — токи обмена процессов (9.9.A) и (9.9.B). Используя токи обмена i_{0n} и i_{0p} , уравнения (9.9.5) и (9.9.6) можно привести к виду:

$$i_n = i_{0n} \left\{ \frac{n_s^0}{n_s^0} \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta \Phi_{02}}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(1-\alpha)F \Delta \Phi_{02}}{RT}\right] \right\}; \quad (9.9.7)$$

$$i_p = i_{0p} \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha F \Delta \Phi_{02}}{RT}\right) - \frac{p_s^0}{p_s^0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)F \Delta \Phi_{02}}{RT}\right] \right\}, \quad (9.9.8)$$

где $\Delta \Phi_{02}$ — изменение Φ_{02} при переходе от равновесного потенциала к неравновесному; n_s^0 и p_s^0 — значения n_s и p_s в условиях равновесия.

Из уравнения Больцмана следует:

$$\frac{n_s}{n_0} = \exp\left(\frac{F\Delta\phi_s}{RT}\right) \quad \text{и} \quad \frac{p_s}{p_0} = \exp\left(-\frac{F\Delta\phi_s}{RT}\right), \quad (9.9.9)$$

где $\Delta\phi_s$ — изменение скачка потенциала в полупроводнике при отклонении системы от состояния равновесия.

Учитывая соотношения (9.9.7)–(9.9.9), для общего катодного тока одноэлектронной реакции (9.1.А) на полупроводниковом электроде получаем уравнение

$$i = i_n + i_p = i_{0n} \left\{ \exp\left[\frac{F(\Delta\phi_s - \alpha\Delta\phi_{02})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi_{02}}{RT}\right] \right\} + \\ + i_{0p} \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha F\Delta\phi_{02}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)F\Delta\phi_{02} - F\Delta\phi_s}{RT}\right] \right\}. \quad (9.9.10)$$

В то же время общее катодное перенапряжение η при сделанном допущении $\varphi_2 \approx 0$, согласно уравнению (7.15.8), равно:

$$\eta = (\varphi_0)_{\text{равн}} - \varphi_0 \approx \Delta\phi_s - \Delta\phi_{02} = |\Delta\phi_s| + |\Delta\phi_{02}|. \quad (9.9.11)$$

Соотношение между составляющими $\Delta\phi_{02}$ и $\Delta\phi_s$ общего перенапряжения η определяется величинами емкостей плотного слоя (C_{02}) и поверхностного слоя в полупроводнике (C_s), поскольку

$$\Delta\phi_{02} = \int_{q_0}^q \frac{1}{C_{02}} dq; \quad \Delta\phi_s = - \int_{q_0}^q \frac{1}{C_s} dq, \quad (9.9.12)$$

где q — заряд поверхности полупроводника, а q_0 — его значение при $\eta = 0$.

Близи $E_{q=0}$ (или вблизи потенциала плоских зон) $C_s \ll C_{02}$ (см. раздел 7.15), а потому $|\Delta\phi_s| \gg |\Delta\phi_{02}|$ и $\eta \approx \Delta\phi_s$. По мере возрастания $|q|$, в соответствии с уравнением (7.15.10), происходит увеличение C_s , и вклад $\Delta\phi_s$ в общее перенапряжение снижается. Наконец, в условиях вырождения поверхности полупроводника $\Delta\phi_s = 0$, и $\eta \approx -\Delta\phi_{02}$.

Соотношение токов обмена i_{0n} и i_{0p} определяется положением уровня Ферми в полупроводнике и равновесным потенциалом E_p окислительно-восстановительной системы. При этом i_{0n} оказывается тем больше, чем более отрицательное значение имеет E_p и чем ближе к зоне проводимости располагается уровень Ферми. Последний эффект достигается введением в полупроводник доноров электронов (например, введением примеси As в Ge). Наличие в полупроводнике примесей акцепторов, наоборот, приводит к росту i_{0p} и уменьшению i_{0n} . Таким образом, поляризационная характеристика одноэлектронной реакции на полупроводнико-

вом электроде оказывается весьма сложной и зависящей от многих факторов. Ограничимся поэтому рассмотрением упрощенного случая, когда $\Delta\phi_{02} \approx 0$, $\eta \approx \Delta\phi_s$ и $i_{0n} \gg i_{0p}$. При этих условиях из уравнения (9.9.10) получаем

$$i \approx i_{0n} \left[\exp \left(\frac{F\eta}{RT} \right) - 1 \right]. \quad (9.9.13)$$

Приближенное уравнение (9.9.13) отличается лишь знаком от уравнения (8.2.20), результаты расчета по которому приведены на рис. 8.3. При больших положительных η , согласно уравнению (9.8.13), получаем тафелевскую зависимость η от $\ln i$:

$$\eta \approx -\frac{RT}{F} \ln i_{0n} + \frac{RT}{F} \ln i, \quad (9.9.14)$$

а при больших анодных перенапряжениях ($-\eta \gg RT/F$) $i \rightarrow -i_{0n}$. Поскольку токи обмена на полупроводниковых электродах существенно меньше, чем на металлических (для одной и той же окислительно-восстановительной системы), то для рассмотренных условий граница полупроводник/раствор должна проявлять хорошие выпрямляющие свойства. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными.

Соотношения (9.9.10)–(9.9.14), полученные феноменологическим путем, можно получить на основе более строгой теории. Вероятность квантово-механического перехода электрона из полупроводника на реагирующую частицу в растворе пропорциональна произведению $\rho(\varepsilon)n(\varepsilon) \cdot \exp[-\Delta G^\ddagger(\varepsilon)/kT]$ (см. раздел 9.7). В отличие от металлов, в которых вблизи уровня Ферми $\rho(\varepsilon) \approx \text{const}$, для полупроводников даже при не слишком высоких перенапряжениях нельзя игнорировать зависимость $\rho(\varepsilon)$ в подынтегральном выражении в правой части уравнения (9.7.27). В частности, $\rho(\varepsilon)$ равно нулю в запрещенной зоне и резко возрастает при переходе в валентную зону и зону проводимости. Учитывая это обстоятельство, для коэффициента переноса можно получить выражение

$$\alpha = 1 - n(\varepsilon^*) - \frac{kT}{2(\varepsilon^* - \varepsilon_c)}, \quad (9.9.15)$$

где ε^* — энергия уровня, обеспечивающего наиболее вероятный перенос электрона.

Так как $(\varepsilon_c - \varepsilon_F) \gg kT$, а $\varepsilon^* > \varepsilon_c$, то $(\varepsilon^* - \varepsilon_F) \gg kT$ и, в согласии с формулой распределения Ферми—Дирака (7.10.13), $n(\varepsilon^*) \ll 1$. В обычных условиях третью слагаемое в уравнении (9.9.15) также

мало по сравнению с единицей, а потому $\alpha \approx 1$, что согласуется с уравнением (9.9.14).

Поскольку ток i_n пропорционален $n(\varepsilon^*)$, а величина $n(\varepsilon^*) \ll 1$ для полупроводников и близка к 0,5 для металлов, то становится понятным резкое уменьшение токов обмена для одной и той же реакции при переходе от металлического электрода к полупроводниковому. Так, например, для чистого германия $\varepsilon_c - \varepsilon_v = 0,67$ эВ, и, согласно формуле (9.9.1), $\varepsilon_c - \varepsilon_F \approx 0,335$ эВ. Таким образом, $\varepsilon^* - \varepsilon_F \geq 0,335$ эВ, и, учитывая, что при 25°C $kT = 0,0257$ эВ, по уравнению (7.10.13) получаем:

$$n(\varepsilon^*) \leq \left[1 + \exp\left(\frac{0,335}{0,0257}\right) \right]^{-1} \approx 2,2 \cdot 10^{-6}.$$

При большей ширине запрещенной зоны величина $n(\varepsilon^*)$ оказывается еще меньше. В принципе можно ожидать уменьшения тока обмена электродных реакций при окислении поверхности металлических электролов из-за полупроводниковых свойств образующегося оксида.

Характерной особенностью полупроводниковых электролов является их фотоэлектрохимическая чувствительность. Если длина волны света

$$\lambda < \frac{ch}{\varepsilon_c - \varepsilon_v} \quad (9.9.16)$$

(где c — скорость света, h — постоянная Планка), то попадающий на поверхность полупроводника квант света может перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости и генерировать тем самым свободные носители тока. В результате этого увеличивается ток и изменяется скачок потенциала в фазе полупроводника φ_s , зависящий от концентрации свободных носителей [см. уравнение (7.10.13)]. При $\varepsilon_c - \varepsilon_v = 1$ эВ условие (9.9.16) принимает вид $\lambda < 1240$ нм. Таким образом, освещение полупроводникового электрода видимым светом может привести и действительно приводит к изменению его поляризационной характеристики. Фотоэлектрохимические эффекты широко используются при изучении полупроводниковых электролов, в том числе для количественной характеристики зонной структуры материалов. Они находят также практическое применение.

В заключение отметим, что электродные процессы на полупроводниках могут лимитироваться не только переносом электрона, но и диффузией свободных носителей заряда (электронов или дырок) к поверхности электрода. При этом распределение свободных

носителей в объеме полупроводника оказывается аналогичным распределению реагирующих ионов в приэлектродной области раствора. В качестве примера можно привести хорошо изученную реакцию анодного растворения примесного германия *n*-типа, скорость которой при большом анодном перенапряжении лимитируется диффузией дырок к поверхности электрода.

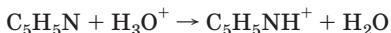
ГЛАВА 10. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Электродные процессы, при которых наблюдается лишь сочетание диффузионной стадии со стадией переноса электрона, относятся к числу наиболее простых электродных процессов. В реальных системах электрохимические реакции осложняются рядом других стадий, например химическими реакциями, протекающими на поверхности электрода или в объеме раствора, стадиями образования новой фазы, поверхностной диффузии и др. Таким образом, возникает задача изучения кинетики сложных электрохимических реакций, которые протекают в несколько последовательных стадий, влияющих на скорость суммарного процесса.

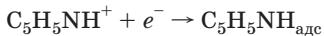
Химические реакции могут предшествовать стадии переноса заряда, например:



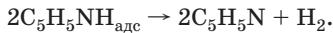
Если стадия разряда оказывается быстрой, то скорость процесса определяется скоростью *предшествующей химической реакции*. Предшествующая химическая реакция может происходить или на поверхности электрода, или в объеме раствора. В первом случае говорят о поверхностных (или гетерогенных), а во втором — об объемных (или гомогенных) предшествующих реакциях. Примером предшествующей химической реакции может служить протонирование пиридина



при выделении водорода из кислых растворов в присутствии этого вещества. Реакция протонирования может протекать как в объеме раствора, так и на поверхности электрода. Далее следуют разряд образовавшегося органического катиона



и рекомбинация продукта



Пиридин в этом процессе играет роль катализатора.

Если химическая реакция следует за реакцией переноса электрона, например

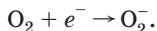


то такие процессы называются процессами с *последующей химической реакцией*. Примером гетерогенной последующей реакции может служить рекомбинация адсорбированных атомов водорода

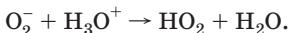
в молекулу водорода: $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$. Гомогенные последующие реакции часто встречаются при протекании процессов с участием органических веществ, когда образующиеся органические радикалы рекомбинируют или вступают в другие реакции друг с другом или с компонентами раствора.

При сравнении схем (10.А) и (10.Б) видно, что закономерности катодного процесса при медленной предшествующей химической стадии должны быть полностью аналогичными закономерностям анодного процесса для медленной последующей химической реакции. С другой стороны, закономерности анодного процесса (10.А) должны быть идентичными закономерностям катодного процесса (10.Б).

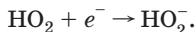
В электродных процессах с участием нескольких электронов возможно чередование стадий переноса заряда и химических стадий. Например, при электровосстановлении кислорода до H_2O_2 на ртутном электроде сначала происходит присоединение первого электрона с образованием анион-радикала:



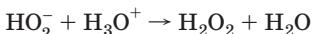
Затем следует химическая реакция протонирования:



После этого частица HO_2 присоединяет второй электрон:



Наконец, химическая реакция протонирования



завершает процесс образования пероксида водорода.

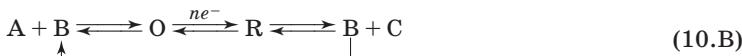
При более высоких отрицательных потенциалах электрода происходит дальнейшее восстановление H_2O_2 до воды:



которое также включает в себя несколько последовательных стадий.

В литературе для классификации стадийных механизмов часто используются комбинации условных обозначений С (химическая стадия, *chemical*) и Е (электрохимическая стадия, *electrochemical*). Например, для рассмотренного выше примера образования пероксида водорода механизм можно представить как ЕСЕС.

К химическим реакциям, сопровождающим электродный процесс, относятся каталитические процессы, общую схему которых можно записать в виде



Если при медленной химической реакции равновесие стадии переноса заряда практически не нарушается, то потенциал электрода определяется уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}.$$

Протекание химической реакции приводит к изменению поверхностных или приповерхностных концентраций $[O]$ и $[R]$ потенциалопределяющих веществ O или R и, следовательно, к поляризации электрода. Для катодных процессов, протекающих по уравнениям (10.А) или (10.Б), перенапряжение связано или с недостатком вещества O (медленная предшествующая реакция), или с избытком вещества R (медленная последующая реакция) по сравнению с равновесными концентрациями этих веществ. Для аналогичных анодных процессов перенапряжение обусловлено избытком O или недостатком R .

Применение уравнения Нернста позволяет усмотреть некоторую аналогию между процессами с лимитирующей химической стадией и явлениями концентрационной поляризации. Однако при медленной гетерогенной реакции в уравнение Нернста входит концентрация вещества, находящегося на поверхности электрода, и эта концентрация меняется за счет протекания химической реакции, а не за счет процессов диффузии или миграции. В случае медленной гомогенной реакции скорость электрохимического процесса зависит также и от коэффициентов диффузии реагирующих частиц.

В электрохимии органических соединений известно много примеров систем, в которых две реакции переноса электрона связаны друг с другом химическими реакциями. Схемы таких стадийных превращений называют «квадратными схемами» (square schemes):



В частности, такие схемы типичны для реакций с *цис-транс*-изомеризацией. Если несколько квадратных схем связаны друг с другом, то образуются различного рода сетки (meshes). Известны и изучены как экспериментально, так и теоретически примеры возникновения схем в виде «лестниц» (ladders) или «частоколов» (fences).

10.1. Электрохимические процессы в условиях медленной гетерогенной химической реакции

Рассмотрим электродные процессы с медленной гетерогенной химической реакцией типа



Скорость процесса v равна:

$$v = \bar{v} - \bar{v} = k\Gamma_R^p - \bar{v}, \quad (10.1.1)$$

где \bar{v} — скорость превращения R в B ; \bar{v} — скорость обратного процесса; Γ_R — поверхностная концентрация вещества R ; p — порядок химической реакции; k — константа скорости этой реакции.

При равновесии $v = 0$ и

$$\bar{v} = \bar{v} = v_0 = k\bar{\Gamma}_R^p, \quad (10.1.2)$$

где v_0 — обменная скорость; $\bar{\Gamma}_R$ — равновесная поверхностная концентрация вещества R .

Обычно предполагают, что $\bar{v} = v_0 = k\bar{\Gamma}_R^p$ и при отсутствии равновесия. Это справедливо, если концентрация вещества B не изменяется в ходе реакции, например если раствор насыщен веществом B или в растворе имеется избыток этого вещества. Поэтому вместо уравнения (10.1.1) можно записать:

$$v = k\Gamma_R^p - k\bar{\Gamma}_R^p = v_0 \left[\left(\frac{\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} \right)^p - 1 \right]. \quad (10.1.3)$$

Чтобы выразить плотность тока через скорость химической реакции, необходимо воспользоваться дифференциальным уравнением, отражающим баланс вещества R :

$$\frac{d\Gamma_R}{dt} = \frac{i}{nF} - v. \quad (10.1.4)$$

В стационарных условиях $d\Gamma_R/dt = 0$ и, следовательно,

$$i = nFv = i_0 \left[\left(\frac{\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} \right)^p - 1 \right], \quad (10.1.5)$$

где $i_0 = nFv_0$ — величина, аналогичная плотности тока обмена.

Так как перенапряжение вызвано отклонением концентрации R от равновесного значения, то в первом приближении

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R}. \quad (10.1.6)$$

Подставив отношение $\Gamma_R / \bar{\Gamma}_R$ из уравнения (10.1.5) в соотношение (10.1.6), получаем уравнение поляризационной кривой:

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right). \quad (10.1.7)$$

При больших катодных перенапряжениях ($\eta \gg RT/nF$) отношение $i/i_0 \gg 1$, и зависимость между перенапряжением и плотностью тока выражается уравнением Тафеля¹:

$$\eta \approx -\frac{RT}{pnF} \ln i_0 + \frac{RT}{pnF} \ln i. \quad (10.1.8)$$

При малых перенапряжениях ($\eta \ll RT/nF$) отношение $i/i_0 \ll 1$, и, разлагая логарифм в ряд, получаем линейную зависимость между током и перенапряжением:

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \frac{i}{i_0}. \quad (10.1.9)$$

При больших анодных перенапряжениях анодный ток не может превысить величину тока обмена, поэтому при $i \rightarrow -i_0$ (т. е. $i_a \rightarrow i_0$) перенапряжение $\eta \rightarrow -\infty$ (т. е. $\eta_a \rightarrow \infty$). Иначе говоря, для анодного процесса должен наблюдаться предельный кинетический ток.

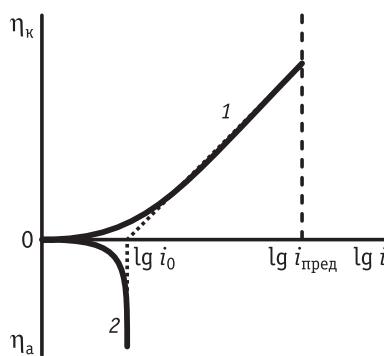


Рис. 10.1. Катодная (1) и анодная (2) поляризационные кривые процесса, включающего медленную гетерогенную реакцию:

i_0 — ток обмена; $i_{\text{пред}}$ — предельная плотность кинетического тока при полном заполнении поверхности электрода веществом R

При протекании катодного процесса с медленной предшествующей химической реакцией должен наблюдаться предельный кинетический ток, а при протекании анодного процесса — выполняться тафелевская зависимость (10.1.8). Уравнение (10.1.8) строго справедливо, если только степень заполнения поверхности веществом R мала. Действительно, при выводе уравнения (10.1.8) предпо-

¹ Следует отметить, что в оригинальной работе Ю. Тафеля (1905 г.) линейная зависимость η от $\lg i$ была объяснена именно медленностью гетерогенной реакции рекомбинации адсорбированных атомов водорода, возникающих в результате быстрого разряда ионов гидроксония.

лагалось, что потенциал определяется поверхностной концентрацией вещества R по уравнению Нернста. Но это верно, если адсорбция вещества на электроде пропорциональна его активности в объеме раствора, т. е. при выполнении адсорбционной изотермы Генри. Если же степень заполнения поверхности веществом R стремится к единице, то и при катодном процессе с последующей химической стадией (соответственно — для анодного процесса с предшествующей химической стадией) должен наблюдаться предельный кинетический ток (см. рис. 10.1). Величина этого предельного тока определяется уравнением изотермы адсорбции для вещества R .

При выводе уравнения (10.1.8) предполагалось также, что поверхность электрода однородна и между адсорбированными частицами отсутствуют силы отталкивания. Заполнение равномерно неоднородной поверхности при увеличении концентрации вещества в растворе происходит по логарифмическому закону. Подобно этому при повышении перенапряжения рост заполнения такой поверхности веществом R происходит также медленнее, чем на однородной поверхности. Это приводит к тому, что в области средних заполнений поверхности коэффициент наклона поляризационной кривой возрастает:

$$\eta = a + \frac{RT}{pn\beta F} \ln i, \quad (10.1.10)$$

где a и β — константы ($0 < \beta < 1$), причем константу β можно рассматривать как аналог коэффициента переноса в процессе переноса заряда.

Аналогичное увеличение наклона поляризационной кривой должно наблюдаться и при отталкивании адсорбированных частиц. В то же время соотношение (10.1.9) справедливо не только для однородной, но и для неоднородной поверхности, в том числе при наличии сил отталкивания между адсорбированными частицами.

Увеличение энергии связи водорода с металлом приводит к возрастанию заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода и, следовательно, к повышению скорости рекомбинации. Однако одновременно увеличивается энергия активации стадии рекомбинации, так как болееочно связанным с поверхностью атомам труднее вступить во взаимодействие друг с другом, чем связанным слабо. Поэтому, как и в стадии переноса заряда, зависимость тока обмена рекомбинационной стадии от энергии связи водорода с металлом должна проходить через максимум.

Так как для механизма рекомбинации атомов водорода $p = 2$ и $n = 1$, то тангенс угла наклона поляризационной кривой в координатах $\eta - \lg i$ при больших η на электроде с однородной поверхностью должен быть равным $2,3RT/(2F)$, т. е. около 29 мВ при 25 °С. Для ртутного электрода тангенс угла наклона поляризационной кривой выделения водорода составляет примерно 116 мВ. Рекомбинационная теория без дополнительных предположений не позволяет также объяснить зависимость перенапряжения от pH и состава раствора. Поэтому рекомбинационная теория неприменима к процессу катодного выделения водорода на ртутном электроде.

С другой стороны, возможность медленной рекомбинации атомов водорода необходимо учитывать для объяснения перенапряжения водорода на металлах, хорошо адсорбирующих его, например на металлах группы платины и группы железа. Адсорбционная неоднородность поверхности в этих случаях требует, однако, проведения кинетического анализа с учетом конкретных изотерм адсорбции. Кроме того, остается дискуссионным вопрос о возможности участия в процессе рекомбинации различных форм адсорбированного водорода, различающихся характером связи с молекулами воды в плотной части двойного электрического слоя и степенью взаимодействия с адсорбированными при потенциалах выделения водорода анионами.

Рассмотрим теперь импеданс гетерогенной химической реакции. При наложении на электрод переменного тока концентрация вещества на поверхности периодически отклоняется от своего равновесного значения. Если амплитуда переменного тока невелика, то эти отклонения также будут невелики. Поэтому, переписав уравнение (10.1.3) в виде

$$v = v_0 \left[\left(\frac{\bar{\Gamma}_R + \Gamma_R - \bar{\Gamma}_R}{\bar{\Gamma}_R} \right)^p - 1 \right] = v_0 \left[\left(1 + \frac{\delta\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} \right)^p - 1 \right], \quad (10.1.11)$$

можно разложить выражение в круглых скобках в биномиальный ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$v \approx v_0 \left[1 + p \frac{\delta\Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} - 1 \right] = \frac{v_0 p}{\bar{\Gamma}_R} \delta\Gamma_R = \kappa \cdot \delta\Gamma_R, \quad (10.1.12)$$

где $\delta\Gamma_R = \Gamma_R - \bar{\Gamma}_R$; $\kappa = v_0 p / \bar{\Gamma}_R$.

Вместо (10.1.4) можно записать

$$\frac{d(\delta\Gamma_R)}{dt} = \frac{i}{nF} - \kappa \cdot \delta\Gamma_R, \quad (10.1.13)$$

откуда, переходя к комплексным амплитудам и решая уравнение относительно \dot{I} , получаем:

$$\dot{I} = nF(j\omega + \kappa) \delta \dot{\Gamma}_R. \quad (10.1.14)$$

Чтобы определить комплексную амплитуду перенапряжения, для малых отклонений от состояния равновесия ($\delta \Gamma_R / \bar{\Gamma}_R \ll 1$) перепишем уравнение (10.1.6) следующим образом:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\delta \Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R} \right) \approx \frac{RT}{nF} \frac{\delta \Gamma_R}{\bar{\Gamma}_R}, \quad (10.1.15)$$

или, переходя к комплексным амплитудам, как

$$\dot{\eta} = \frac{RT}{nF} \frac{\delta \dot{\Gamma}_R}{\bar{\Gamma}_R}. \quad (10.1.16)$$

В соответствии с определением импеданса

$$Z = \frac{\dot{\eta}}{\dot{I}} = \frac{RT}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R (\kappa + j\omega)} = \frac{RT(\kappa - j\omega)}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R (\kappa^2 + \omega^2)}. \quad (10.1.17)$$

Если сравнить полученное уравнение (10.1.17) с выражением для импеданса $Z = R_s - j/(C_s \omega)$ последовательно соединенных сопротивления R_s и емкости C_s , легко видеть, что

$$R_s = \frac{RT}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R} \frac{\kappa}{\kappa^2 + \omega^2} \quad (10.1.18)$$

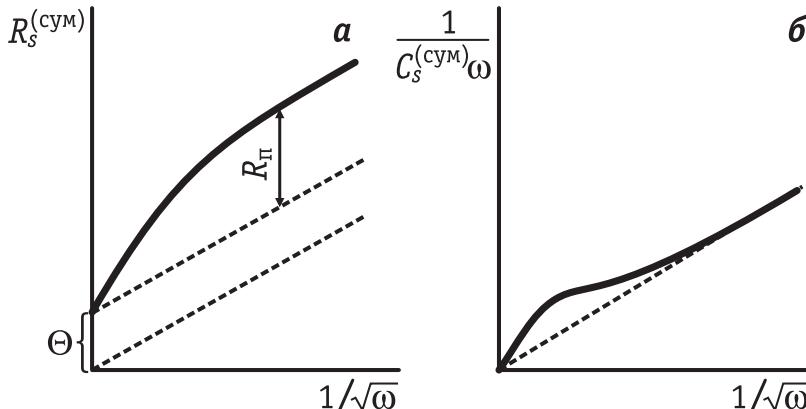


Рис. 10.2. Зависимость суммарных омической (а) и емкостной (б) компонент импеданса, измеренных по последовательной схеме замещения, от $1/\sqrt{\omega}$ при наличии стадий диффузии, переноса заряда и гетерогенной химической реакции. $R_\pi = RT / (n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R \kappa)$. Пунктирная линия на рис. «б» и нижняя пунктирная на рис. «а» отвечают только стадии диффузии, а верхняя пунктирная прямая на рис. «а» — стадиям диффузии и переноса заряда в отсутствие химической реакции

и

$$\frac{1}{C_s \omega} = \frac{RT\omega}{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R (\chi^2 + \omega^2)}, \text{ т. е. } C_s = \frac{n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R}{RT} \left(1 + \frac{\chi^2}{\omega^2} \right). \quad (10.1.19)$$

Как следует из уравнения (10.1.18), при $\omega \rightarrow 0$ сопротивление $R_s \rightarrow RT / (n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R \chi)$, а при $\omega \rightarrow \infty R_s \rightarrow 0$. Таким образом, зависимость R_s от $1/\sqrt{\omega}$ при достаточно низких частотах выходит на плато, высота которого равна $RT / (n^2 F^2 \bar{\Gamma}_R \chi)$. С другой стороны, согласно уравнению (10.1.19), зависимость $1/(C_s \omega)$ от ω или от $1/\sqrt{\omega}$ проходит через максимум при $\omega_{max} = \chi$, а при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty 1/(C_s \omega) \rightarrow 0$.

При наложении медленной химической стадии, диффузионной стадии и стадии переноса электрона получаются кривые, представленные на рис. 10.2 сплошными линиями. В этом случае при $\omega \rightarrow \infty R_s$ равно сопротивлению стадии переноса заряда Θ .

10.2. Электрохимические процессы в условиях медленной гомогенной химической реакции

Роль гомогенных химических реакций в электродных процессах была впервые выяснена в ходе полярографических измерений на капельном ртутном электроде на примере процессов, скорость которых определяется предшествующей реакцией рекомбинации анионов кислот с ионами водорода (Р. Брдичка, К. Визнер). При достаточно низких значениях pH на полярограммах электровосстановления пировиноградной и фенилглиоксалевой кислот на ртути имеется лишь одна волна, отвечающая электровосстановлению недиссоциированных молекул кислоты (рис. 10.3).

При увеличении pH высота волны уменьшается, одновременно появляется (при более отрицательных потенциалах) волна восстановления анионов кислоты. В растворах с высокой буферной емкостью высота первой волны оказывается ниже, чем рассчитанная по уравнению Ильковича, т. е. исходя из соответствующей концентрации недиссоциированных молекул кислоты в растворе. Кроме того, ток этой волны не зависит от высоты ртутного столба h_{Hg} , тогда как величина предельного диффузионного тока пропорциональна $\sqrt{h_{Hg}}$. Наконец, ток первой волны резко возрастает при увеличении температуры, так что энергия активации процесса, соответствующего первой волне, оказывается значительно выше, чем энергия активации процесса диффузии. Все эти факты указывают на то, что ток первой волны имеет кинетиче-

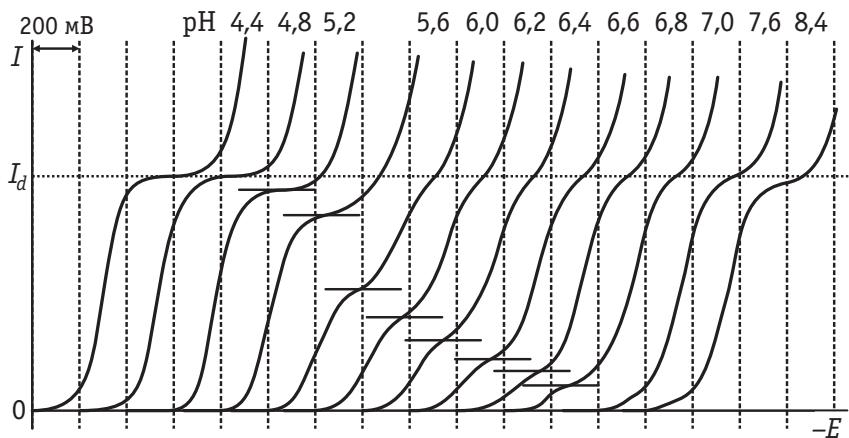
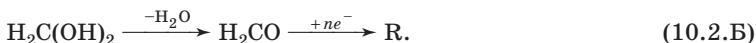


Рис. 10.3. Влияние pH раствора на полярографическое восстановление $4,5 \cdot 10^{-4}$ М пировиноградной кислоты CH_3COCOOH

скую природу, т. е. обусловлен медленным протеканием реакции протонирования:



Еще одним примером медленной гомогенной химической реакции может служить дегидратация формальдегида в процессе электровосстановления:



Известны процессы, медленной стадией которых является реакция диссоциации комплексных ионов (например, ряда этилендиаминовых, роданидных, цианидных и других комплексов переходных металлов) с образованием более электрохимически активных частиц.

Теория электрохимических процессов с медленной гомогенной химической реакцией сложнее, чем теория гетерогенных реакций. При гетерогенных реакциях необходимо учитывать лишь скорости образования и потребления вещества на поверхности металла, тогда как при медленной гомогенной реакции необходимо рассматривать также диффузию образовавшегося вещества к поверхности электрода.

Для количественной интерпретации электрохимических процессов с медленной объемной реакцией рассмотрим химическую реакцию порядка p , которая следует за обратимой стадией переноса электрона (10.1.А).

Уравнение баланса вещества R при протекании такого процесса имеет вид

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - v, \quad (10.2.1)$$

где D_R — коэффициент диффузии вещества R; v — скорость химической реакции.

По аналогии с соотношением (10.1.3) для v можно записать уравнение

$$v = v_0 \left[\left(\frac{c_R}{c_R^0} \right)^p - 1 \right], \quad (10.2.2)$$

где c_R^0 — равновесная объемная концентрация вещества R.

Предположим, что концентрация продукта реакции B одинакова во всех точках раствора. В действительности концентрация R вблизи электрода меняется с расстоянием, а соответственно изменяется и концентрация B. Но если $c_B^0 \gg c_R^0$, то изменением c_B можно пренебречь. Плотность тока, протекающего через границу электрод/раствор, определяется приповерхностным градиентом концентрации вещества R:

$$i = -nFD_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0}; \quad (10.2.3)$$

для перенапряжения справедливо соотношение

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^s}{c_R^0}. \quad (10.2.4)$$

Если процесс протекает в стационарных условиях, то $\partial c / \partial t = 0$, и из уравнений (10.2.1) и (10.2.2) получаем:

$$D_R \frac{d^2 c_R(x)}{dx^2} = v_0 \left[\left(\frac{c_R(x)}{c_R^0} \right)^p - 1 \right]. \quad (10.2.5)$$

Введем новую переменную $u(x) = c_R(x)/c_R^0$. Тогда уравнение (10.2.5) принимает более простой вид:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{v_0}{c_R^0 D_R} (u^p - 1). \quad (10.2.6)$$

Однократное интегрирование уравнения (10.2.6) с учетом того, что $u = 1$ при $x = \infty$, дает

$$\frac{du}{dx} = \mp \sqrt{\frac{2pv_0}{(p+1)c_R^0 D_R}} \sqrt{\frac{u^{p+1}}{p} - \frac{p+1}{p}u + 1}, \quad (10.2.7)$$

поскольку при $u > 1 \quad \frac{du}{dx} < 0$. Так как $i = -nFD_R c_R^0 \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=0}$, а

$u_{x=0} = \exp\left(\frac{nF\eta}{RT}\right)$, то после несложных преобразований получаем:

$$i = \pm i_p \sqrt{\frac{1}{p} \exp\left[\frac{(p+1)nF\eta}{RT}\right] - \frac{p+1}{p} \exp\left(\frac{nF\eta}{RT}\right) + 1}, \quad (10.2.8)$$

где

$$i_p = nF \sqrt{\frac{2pv_0 D_R c_R^0}{p+1}}. \quad (10.2.9)$$

Из уравнения (10.2.8) видно, что при больших катодных перенапряжениях, когда первая экспонента под корнем значительно больше второй экспоненты и единицы,

$$i \approx \frac{i_p}{\sqrt{p}} \exp\left[\frac{(p+1)nF\eta}{2RT}\right]. \quad (10.2.10)$$

Отношение $i_p / \sqrt{p} = i_0$ для данного процесса играет роль тока обмена, поскольку $i = i_0$ при $\eta = 0$. В результате получаем уравнение, аналогичное уравнению Тафеля:

$$\eta = -\frac{2RT}{(p+1)nF} \ln i_0 + \frac{2RT}{(p+1)nF} \ln i. \quad (10.2.11)$$

При малых отклонениях от равновесия экспоненты в уравнении (10.2.8) можно разложить в ряд и воспользоваться тремя первыми членами разложения, что приводит к линейной зависимости i от η :

$$i = \frac{n^2 F^2 \sqrt{D_R c_R^0 v_0 p}}{RT} \eta. \quad (10.2.12)$$

При больших анодных перенапряжениях ($\eta \ll 0$) экспонентами в уравнении (10.2.8) можно пренебречь, и $i = -i_p$, т. е. на поляризационной кривой должен наблюдаться анодный предельный кинетический ток, определяемый скоростью объемной химической реакции. Аналогично, для процессов с медленной предшествующей химической реакцией



предельный кинетический ток должен наблюдаться при больших катодных перенапряжениях. В этом случае в уравнения (10.2.4)–(10.2.12) необходимо вместо величин c_R^0 и D_R подставить соответственно c_O^0 и D_O .

При $p = 1$ из формулы (10.2.9) для предельного кинетического тока реакции (10.2.B) получаем:

$$i_p = nF\sqrt{v_0 D_O c_O^0} = nF c_O^0 \sqrt{k_2 D_O}, \quad (10.2.13)$$

где k_2 — константа скорости превращения О в А.

Константа равновесия химического процесса (10.2.B) равна

$$K_p = \frac{c_O^0}{c_A^0} = \frac{k_1}{k_2},$$

а потому соотношение (10.2.13) можно преобразовать:

$$i_p = nF c_A^0 \sqrt{D_O k_1 K_p}. \quad (10.2.14)$$

Уравнение (10.2.14) получено в предположении о том, что равновесная концентрация вещества А во всей зоне реакции остается постоянной и равной объемной концентрации c_A^0 . Это предположение эквивалентно тому, что стадия массопереноса является бесконечно быстрой. Если же в реакции (10.2.B) при больших катодных η учитывать влияние стадии массопереноса вещества А, то суммарный «смешанный» ток i можно представить в виде:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_p} + \frac{1}{i_d} \quad \text{или} \quad i = \frac{i_d \cdot i_p / i_d}{1 + i_p / i_d}, \quad (10.2.15)$$

где i_d — предельный диффузионный ток по веществу А.

В условиях нестационарной диффузии к равномерно растущей сфере (см. главу 8)

$$i_d = nFD_A \frac{c_A^0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D_A t}} \approx 0,862 nF c_A \sqrt{\frac{D_A}{t}}. \quad (10.2.16)$$

Полагая, что $D_A = D_O$, из формул (10.2.14) и (10.2.16) находим:

$$\frac{i_p}{i_d} = 0,862 \sqrt{k_1 K_p t}, \quad (10.2.17)$$

а потому уравнение (10.2.15) для реакций типа (10.2.B) можно переписать в виде

$$i = \frac{0,862 \sqrt{k_1 K_p t} \cdot i_d}{1 + 0,862 \sqrt{k_1 K_p t}}. \quad (10.2.18)$$

Аналогичное уравнение для реакций типа (10.2.А) имеет вид:

$$i = \frac{0,862[\text{H}^+] \sqrt{\frac{k_r t}{K_a}} \cdot i_d}{1 + 0,862[\text{H}^+] \sqrt{\frac{k_r t}{K_a}}}, \quad (10.2.19)$$

где k_r — константа скорости рекомбинации ионов H^+ и A^- ($[k_r] = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); K_a — равновесная константа диссоциации;

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{k_d}{k_r}. \quad (10.2.20)$$

Из уравнений (10.2.18) и (10.2.19) вытекают следующие предельные соотношения:

- 1) скорость химической реакции настолько велика, что второе слагаемое в знаменателе значительно больше единицы; при этом $i = i_d$;
- 2) скорость химической реакции настолько мала, что второе слагаемое в знаменателе значительно меньше единицы; при этом $i = i_p$.

Соотношение (10.2.19) было использовано для определения констант скоростей k_r , которые можно также рассчитать по теории кислот и оснований Брёнстеда.

Сопоставление k_r , полученных различными методами, позволило подтвердить правильность выведенных теоретических соотношений¹.

На рис. 10.4 представлены катодная и анодная поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (10.2.8) для процессов с медленными гомогенными реакциями разных порядков. При сравнении рис. 10.4 и 10.1 видно, что поляризационные кривые для процессов с медленными гомогенными и гетерогенными реакциями аналогичны.

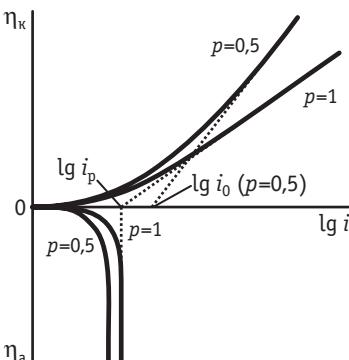


Рис. 10.4. Зависимости перенапряжения η от $\lg i$ при медленной объемной реакции первого или половинного порядка, рассчитанные по уравнению (10.2.8)

¹ При использовании уравнения (10.2.19) для нахождения k_r необходимо проводить измерения в растворах с высокой буферной емкостью, что обеспечивает условие $[\text{H}^+] = \text{const}$ во всей зоне реакции. В противном случае концентрация ионов водорода будет зависеть от расстояния до электрода, а величина измеряемого тока окажется ограниченной скоростью диффузии ионов водорода.

Чтобы получить выражение для импеданса гомогенной химической реакции, используем дифференциальное уравнение баланса вещества (10.2.1) для малых синусоидальных отклонений концентрации от равновесного значения

$$\frac{\partial(\delta c_R)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2(\delta c_R)}{\partial x^2} - \kappa \cdot \delta c_R, \quad (10.2.21)$$

где $\delta c_R = c_R - c_R^0$; $\kappa = v_0 p / c_R^0$,

а затем перейдем к комплексным амплитудам:

$$j\omega \delta \dot{c}_R = D_R \frac{d^2(\delta \dot{c}_R)}{dx^2} - \kappa \cdot \delta \dot{c}_R. \quad (10.2.22)$$

Так как комплексная амплитуда не зависит от времени, то частную производную по x заменили на полную. Уравнение (10.2.22) можно переписать в виде

$$D_R \frac{d^2(\delta \dot{c}_R)}{dx^2} = (j\omega + \kappa) \cdot \delta \dot{c}_R. \quad (10.2.23)$$

Решение уравнения (10.2.23) было получено Г. Геришером в 1951 г.:

$$Z_G = \frac{RT}{n^2 F^2 c_R^0 \sqrt{D_R} \sqrt{j\omega + \kappa}}. \quad (10.2.24)$$

Оно полностью аналогично решению задачи о диффузионном импедансе Варбурга (см. раздел 8.6). При этом вместо коэффициента $j\omega$ во всех уравнениях фигурирует величина $(j\omega + \kappa)$.

Преобразование соотношения (10.2.24) к форме обычного комплексного числа дает:

$$Z_G = \frac{RT}{n^2 F^2 c_R^0 \sqrt{2D_R \omega}} \left[\sqrt{\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2} + \frac{\kappa}{\omega}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2}}} - j \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2} - \frac{\kappa}{\omega}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2}}} \right]. \quad (10.2.25)$$

Импеданс Геришера Z_G , как и диффузионный импеданс, нельзя представить в виде фиксированных значений емкостей и сопротивлений. Поэтому в эквивалентных схемах его обозначают символом G . Из соотношения (10.2.25) следует, что соответствующие зависимости R_s и $1/(C_s \omega)$ от $1/\sqrt{\omega}$ аналогичны по фор-

ме тем зависимостям, которые были получены для медленной гетерогенной реакции (см. раздел 10.1).

Согласно принятой классификации, реакции (10.2.Б) и (10.2.В) представляют примеры механизма СЕ, а реакции (9.3.А) и (9.3.Б) — примеры механизмов ЕЕ и ЕЕЕ соответственно. Подчеркнем, что эта классификация механизмов по последовательности химических и электрохимических стадий проводится в рамках формальной кинетики и не учитывает специфики элементарного акта отдельных стадий, за исключением участия в них электрона.

Для характеристики стадийности широко используется метод вольтамперометрии с линейной разверткой. В случае широко распространенного механизма ЕС



циклические вольтамперограммы, типичные для одностадийных реакций (рис. 10.5, а), утрачивают симметрию. На рис. 10.5 приведены примеры вольтамперограмм для медленной последующей стадии С ($k_1 \gg k_2$, так называемая необратимая химическая стадия), отвечающие разным величинам k_1 . При не слишком высоких k_1 (рис. 10.5, б) в приэлектродном слое накапливаются сопоставимые количества частиц R' и R , но только частицы R' дают вклад в анодный ток вблизи формального потенциала системы O/R' . Концентрация таких частиц, вследствие их расходования в химической стадии, ниже, чем была бы при обычном одностадийном переносе электрона. Поэтому высота анодного пика оказывается меньшее, чем катодного. С ростом k_1 (при той же константе

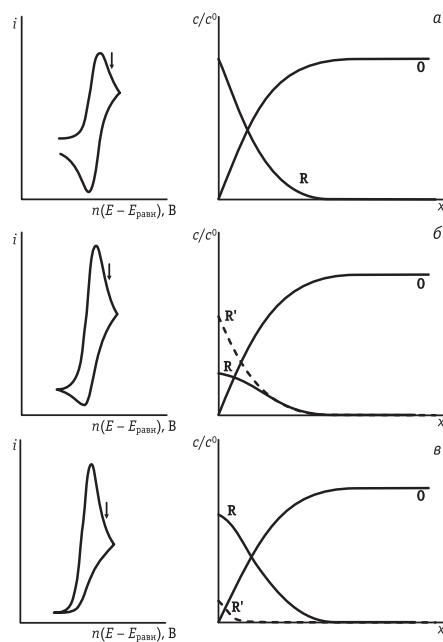


Рис. 10.5. Циклические вольтамперограммы, отвечающие реакции $O + ne^- \rightleftharpoons R$ (а) и (10.2.Г) (б, в), и стабилизированное распределение концентраций О и R в приэлектродном слое для момента времени, обозначенного стрелкой:

$$\delta — k_1 = 0,2; \sigma — k_1 = 2,0$$

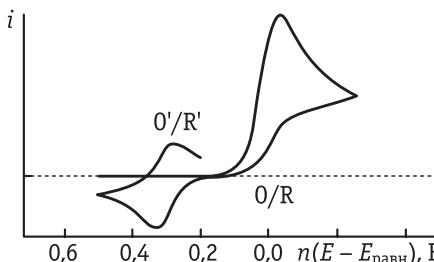


Рис. 10.6. Циклические вольтамперограммы, отвечающие образованию редокс-активного интермедиата

скорости стадии переноса электрона) анодный пик становится все меньше и, наконец, исчезает (рис. 10.5, в). Это соответствует практически полному превращению R' в R за время одного цикла развертки — концентрация R' в приэлектродном слое значительно ниже, чем концентрация R .

При фиксированном соотношении k_1 и k_2 вид вольтамперограмм изменяется с уменьшением скорости развертки от приведенного на рис. 10.5, а до приведенного на рис. 10.5, в. При этом потенциал пика смещается в сторону все более положительных значений.

Образование R' удается зафиксировать, если, например, возможен процесс $R' - e^- \longrightarrow O'$, причем редокс-потенциал пары R'/O' отличен от редокс-потенциала пары O/R . В таком случае при расширении интервала потенциалов развертки на вольтамперограммах возникают волны, характеризующие реакцию $R' - e^- \rightleftharpoons O'$ (рис. 10.6). Близкие по форме вольтамперограммы регистрируются и в случае механизма ЕСЕ. Развита также теория вольтамперометрии для квадратных (10.Г) и даже для более сложных стадийных схем электродных процессов, осложненных химическими реакциями.

10.3. Изучение многостадийных электрохимических реакций путем нахождения их порядков по различным компонентам раствора

Определение механизма многостадийных электродных реакций состоит в установлении последовательности стадий и выявлении лимитирующей стадии. Так как число стадий велико и возможны различные пути реакции, однозначное установление механизма оказывается весьма сложным.

Прежде всего необходимо знать число электронов, участвующих в суммарном процессе, природу исходных веществ и конечных продуктов реакции. С этой целью используют классические методы химического анализа, электроаналитические методы, хроматографию, спектральные методы и т. п. Далее можно записать последовательность возможных стадий перехода от исход-

ных веществ к продуктам реакции и сопоставить кинетические закономерности, ожидаемые в условиях замедленности той или иной стадии суммарного процесса, с экспериментальными данными. В последнее время для выбора оптимальной схемы электродного процесса широко используется численное моделирование поляризационных кривых.

При установлении механизма электродных процессов большое значение имеет знание порядка реакции. Порядок реакции по данному компоненту можно определить, если установить зависимость скорости реакции от концентрации этого компонента при постоянных концентрациях всех других компонентов и при постоянном потенциале электрода. С другой стороны, порядок реакции можно определить, изучая зависимость тока обмена от концентрации данного компонента. Как следует из уравнения (9.1.12), для тока обмена одностадийной реакции первого порядка, подчиняющейся теории замедленного разряда,

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R} = 1 - \alpha; \quad \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O} = \alpha. \quad (10.3.1)$$

Для электродной реакции типа



протекающей с одновременным переносом n электронов, ток обмена равен:

$$i_0 = nFk(c_O)^p \exp\left[-\frac{\alpha nFE_p}{RT}\right] = nFk(c_R)^s \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE_p}{RT}\right]. \quad (10.3.2)$$

Из уравнения (10.3.2) и уравнения Нернста, соответствующего реакции (10.3.A),

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_O)^p}{(c_R)^s} \quad (10.3.3)$$

следует:

$$i_0 = nFk(c_O)^{p(1-\alpha)}(c_R)^{s\alpha} \quad (10.3.4)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R} = p(1-\alpha); \quad \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O} = s\alpha. \quad (10.3.5)$$

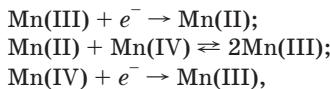
Если реакция (10.3.A) протекает по схеме, включающей m предшествующих быстрых стадий, затем лимитирующую стадию $A_m + e^- \rightarrow A_{m+1}$ и $(n-m-1)$ последующих быстрых стадий, то можно показать, что

$$i_0 = nF\bar{k}(c_O)^p \exp\left[-\frac{\bar{\alpha}FE_p}{RT}\right] = nF\bar{k}(c_R)^s \exp\left[\frac{\bar{\alpha}FE_p}{RT}\right], \quad (10.3.6)$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_O}\right)_{c_R} = \frac{p\bar{\alpha}}{n}; \quad \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R}\right)_{c_O} = \frac{s\bar{\alpha}}{n}. \quad (10.3.7)$$

Насколько важным оказывается знание порядка реакции, можно судить на примере электровосстановления Mn(IV) до Mn(III) на платине. Порядок реакции по ионам Mn(IV) был определен как равный 0, а по ионам Mn(III) — равный 1. На этом основании был предложен следующий механизм:



первая стадия которой является лимитирующей.

Метод определения порядка реакции широко используют при исследовании механизма электродных процессов с участием комплексов металлов. При изучении электродных процессов в комплексных электролитах возникает проблема определения природы частицы, участвующей в электрохимической стадии. Рассмотрим, как по зависимости плотности тока обмена от концентрации свободного лиганда можно определить природу реагирующих частиц для процессов, медленной стадией которых является стадия разряда — ионизации.

Предположим, что амальгамный электрод находится в равновесии с ионами M^{z+} и комплексными ионами состава MX , ..., MX_m в растворе с большим избытком индифферентного электролита, компоненты которого не адсорбируются специфически. Если в электродном процессе участвуют лишь комплексы MX_k



то, как можно показать,

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X}\right)_{c_M} = k + (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E_p}{\partial \ln c_X}\right)_{c_M}. \quad (10.3.8)$$

Из формулы (10.3.8) следует, что для определения координационного числа комплекса, непосредственно участвующего в электродном процессе, необходимо найти зависимости тока обмена и равновесного потенциала от концентрации свободного лиганда. При достаточно большом избытке лиганда в растворе, когда ионы металла присутствуют лишь в форме комплексов MX_m

одного вида, $(\partial E_p / \partial \ln c_X)_{c_M} = -mRT/(nF)$, и уравнение (10.3.8) упрощается:

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X} \right)_{c_M} = k - (1 - \alpha)m. \quad (10.3.9)$$

В качестве примера рассмотрим систему амальгама кадмия — цианидный комплекс кадмия в растворах с добавками 5 M NaCl и концентрациями CN^- 0,01–1 M, когда ионы кадмия присутствуют в растворе практически только в виде $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Расчет на основе экспериментальных данных показывает, что при $[\text{CN}^-] < 0,03 \text{ M}$ $k = 2$, а при $[\text{CN}^-] > 0,05 \text{ M}$ $k = 3$. Это означает, что в соответствующих концентрационных интервалах в медленной стадии электродного процесса участвуют частицы $\text{Cd}(\text{CN})_2$ и $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, т. е. стадии разряда предшествует обратимая диссоциация комплекса $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$.

Иногда скорость электродного процесса зависит от концентрации веществ, которые не входят в суммарное уравнение реакции. Такое явление наблюдается, например, при протекании реакции анодного растворения железа, которая отвечает следующему суммарному уравнению: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$. Однако механизм процесса оказывается более сложным, чем можно было бы ожидать, так как скорость реакции зависит от pH. Это приводит к необходимости предположить наличие промежуточных стадий с участием молекул H_2O или ионов OH^- .

При изучении многостадийных процессов в сочетании с электрохимическими измерениями широко применяется метод радиоактивных индикаторов. В. В. Лосев и сотр. использовали этот метод для детального изучения реакций разряда — ионизации металлов на амальгамах, которые являются классическим примером многостадийных электродных процессов. На рис. 10.7 показаны поляризационные кривые, измеренные на амальгаме индия в растворе $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ с избытком NaClO_4 .

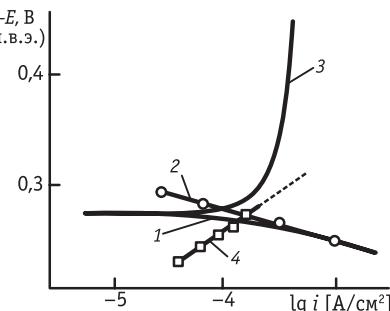


Рис. 10.7. Поляризационные кривые для амальгамы индия в растворе $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + \text{NaClO}_4$:

1 — анодная кривая, полученная электрохимическим методом; 2 — анодная кривая, полученная радиохимическим методом; 3 — катодная поляризационная кривая; 4 — прямая, выражающая зависимость равновесного потенциала от $\lg i_0$ при постоянной концентрации индия в амальгаме

Анодная поляризационная кривая была получена независимо электрохимическим и радиохимическим методами. В последнем случае использовалась амальгама, содержащая радиоактивный изотоп индия, и скорость анодного растворения индия при постоянном потенциале определялась отбором проб раствора и измерением их радиоактивности. В области больших анодных перенапряжений результаты радиохимических и электрохимических измерений полностью совпали. Анодная поляризационная кривая на амальгаме индия, полученная радиохимическим методом, линейна в широком интервале потенциалов, и тангенс угла ее наклона отвечает значению $\bar{\alpha} = 2,20$. Для определения $\bar{\alpha}$ в данной системе были проведены радиохимические измерения тока обмена i_0 при постоянной концентрации ионов In^{3+} в растворе и различных концентрациях металла в амальгаме, а также измерены соответствующие равновесные потенциалы. Как следует из уравнения (9.3.10),

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial \ln i_0} \right)_{c_0} = - \frac{RT}{\bar{\alpha}F}. \quad (10.3.10)$$

Зависимость $E_p - \lg i_0$ для амальгамы индия действительно оказывается линейной (см. рис. 10.7, прямая 4), и рассчитанная из тангенса угла наклона величина $\bar{\alpha} = 0,91$. Таким образом, сумма $\bar{\alpha} + \bar{\alpha} = 3,11$ близка к суммарному числу электронов, участвующих в процессе $In \rightleftharpoons In^{3+} + 3e^-$. В соответствии с уравнением (9.3.13) это означает, что $v = 1$. Таким образом, соотношение (9.3.17) принимает вид

$$\frac{\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} = \frac{m + \alpha}{3 - m - \alpha}. \quad (10.3.11)$$

Если лимитирующей стадией является присоединение первого электрона, то $m = 0$ и, согласно уравнению (10.3.11), $0 \leq \bar{\alpha}/\bar{\alpha} \leq 0,5$, поскольку $0 \leq \alpha \leq 1$. Далее, если скорость реакции определяется присоединением второго электрона, то $m = 1$ и $0,5 \leq \bar{\alpha}/\bar{\alpha} \leq 2$. Наконец, в условиях лимитирующей стадии присоединения третьего электрона $m = 2$ и $2 \leq \bar{\alpha}/\bar{\alpha} \leq \infty$. Экспериментальная величина $\bar{\alpha}/\bar{\alpha} = 0,91/2,20 \approx 0,4$, что указывает на стадийный механизм электродного процесса с лимитирующей стадией переноса первого электрона.

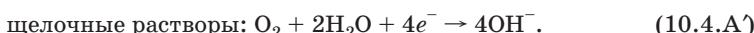
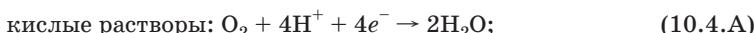
При изучении механизма многостадийных процессов возникает проблема установления природы промежуточных продуктов реакции. Обнаружение в ходе электродного процесса тех частиц, которые в соответствии с предполагаемой последова-

тельностью стадий оказываются промежуточными продуктами реакции, является важным критерием при выборе механизма процесса. Качественное и количественное определение промежуточных продуктов может быть осуществлено при помощи вращающегося дискового электрода с кольцом. Для обнаружения промежуточных продуктов реакции используют также метод циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и импульсные методы ступенчатого изменения потенциала или тока. Так, если в ходе катодного процесса образуются частицы, которые могут подвергаться электроокислению, то ток окисления этих частиц можно наблюдать при быстром изменении потенциала электрода в анодную сторону. При изучении реакций с участием интермедиатов-радикалов применяется *in situ* метод электронного парамагнитного резонанса и некоторые другие спектроскопические методы.

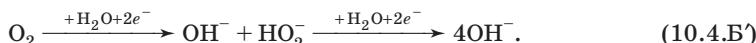
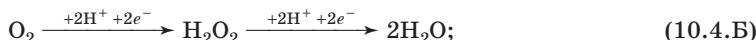
10.4. Электровосстановление кислорода и катодное выделение водорода

Одним из наиболее исследованных стадийных процессов является электровосстановление кислорода. Интерес к этой реакции вызван ее широкой распространностью и большим прикладным значением. Так, электровосстановление кислорода наблюдается при коррозионных процессах в водных средах с доступом воздуха и на кислородных электродах химических источников тока.

Суммарный процесс восстановления кислорода соответствует уравнениям



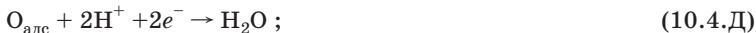
Токи обмена суммарных процессов (10.4.A) и (10.4.A') малы и на различных металлах составляют $10^{-9}\text{--}10^{-11}\text{ А/см}^2$. Теоретическое значение равновесного потенциала кислородного электрода может быть получено лишь при особых условиях предварительной подготовки электрода и тщательной очистке раствора. Так как на многих металлах при восстановлении кислорода в качестве промежуточного продукта обнаружен пероксид водорода, то суммарный процесс можно разбить на две двухэлектронные стадии:



Пероксид водорода может не только восстанавливаться электрохимическим путем, но и разлагаться катализически под действием материала электрода:



Возможен также другой путь суммарного процесса без образования пероксида водорода:



Необходимо учитывать далее возможность ступенчатого протекания каждой из двухэлектронных стадий, а также возможность параллельных реакций. Кроме того, трудности установления механизма электровосстановления кислорода усугубляются тем, что на многих металлах эта реакция протекает в условиях образования адсорбционных или фазовых оксидных слоев, свойства которых зависят от потенциала, предварительной подготовки электрода и других факторов.

Суммарные уравнения (10.4.А) и (10.4.А') справедливы также для обратного процесса анодного выделения кислорода.

В настоящее время наиболее подробно изучен механизм восстановления кислорода на ртутном и пирографитовом электродах, на которых покрытие поверхности адсорбированным кислородом практически равно нулю (ртуть) или составляет лишь несколько процентов (углеродные материалы). Поэтому можно не рассматривать путь (10.4.Г). Действительно, при помощи изотопа O^{18} было показано, что в щелочном растворе связь $\text{O}-\text{O}$ в процессе электровосстановления кислорода на угле не разрывается¹. Для ртутного и углеродных электродов характерно значительное перенапряжение процесса электровосстановления пероксида водорода. Поэтому на поляризационных кривых, измеренных на капельном ртутном или врачающемся угольном электроде, имеется две волны (рис. 10.8), отвечающие восстановлению кислорода до пероксида водорода и пероксида водорода до воды.

Согласно измерениям скорости восстановления кислорода при различных парциальных давлениях O_2 , порядок реакции по O_2 равен единице. Это означает, что в медленной стадии участву-

¹ При длительном контакте кислорода с углем связь $\text{O}-\text{O}$ все же рвется, и атомарно адсорбированный кислород восстанавливается непосредственно до воды.

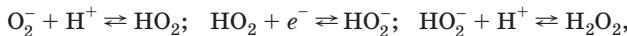
ют молекулы, а не атомы кислорода, и что поверхностная концентрация $(O_2)_{\text{адс}}$ мала. На ртутном электроде в области $\text{pH} 2\text{--}8$ порядок реакции по ионам H^+ равен нулю. Зависимость между потенциалом и логарифмом плотности тока линейна с коэффициентом наклона $2,3 \cdot 2RT / F$. В присутствии Рис. 10.8. Поляризационные кривые восстановления кислорода на капельном ртутном анионов Cl^- , Br^- и I^- волна восстановления кислорода смещается в отрицательную сторону. Эти данные можно объяснить, если принять, что медленной стадией является присоединение первого электрона к молекуле O_2 :



Действительно, для этой стадии

$$\bar{i} = F\bar{k}[O_2] \exp\left[-\frac{\alpha F(E - \psi_1)}{RT}\right], \quad (10.4.1)$$

что при $\alpha = 0,5$ согласуется с опытными данными. Дальнейшие обратимые стадии можно записать в виде



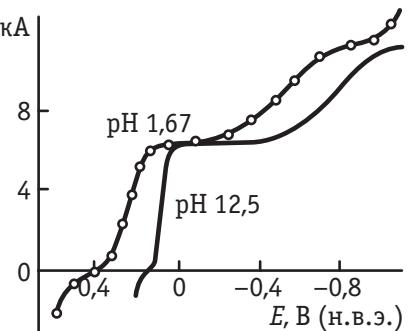
или



Из уравнения реакции (10.4.J) следует, что концентрация молекулярных ионов кислорода равна

$$[O_2^-] = K \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} = K' [H_2O_2] [OH^-]^2 \quad (10.4.2)$$

и возрастает с увеличением pH . Поэтому при повышении pH должна возрастать и скорость процесса $O_2^- \rightarrow O_2 + e^-$, обратного (10.4.E). В результате при pH около 9 волна восстановления O_2 до H_2O_2 становится обратимой. Тангенс угла наклона зависимости E от $\lg[(I_d - \bar{I}) / \bar{I}]$, в согласии с уравнением для обратимых двухэлектронных волн, равен 29 мВ, а потенциал полуволны смещается с ростом pH в соответствии с уравнением Нернста для обратимых систем O_2/H_2O_2 и O_2/HO_2^- :



$$\text{при pH} < 11 \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}; \quad (10.4.3)$$

$$\text{при pH} > 11 \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (10.4.4)$$

Одноэлектронную волну, отвечающую стадии (10.4.Е), можно наблюдать при восстановлении кислорода на ртути в присутствии некоторых органических веществ или в аprotонных растворителях, в которых молекулярный ион кислорода O_2^- достаточно устойчив.

Медленной стадией восстановления пероксида водорода до воды на ртутном и пирографитовом электродах является стадия присоединения первого электрона к молекуле H_2O_2

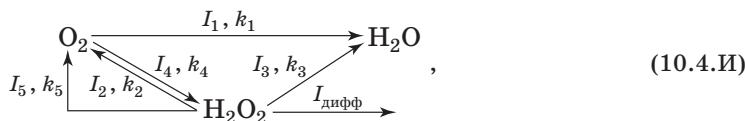


которой отвечает кинетическое уравнение

$$\dot{i} = Fk_2[\text{H}_2\text{O}_2] \exp\left[-\frac{\alpha F(E - \Psi_1)}{RT}\right], \quad (10.4.5)$$

где $\alpha = 0,25$.

При электровосстановлении кислорода на вращающихся электродах из платиновых металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru), серебра, никеля и сплавов этих металлов наблюдается только одна волна, что обусловлено меньшим перенапряжением процесса восстановления пероксида водорода на этих металлах по сравнению со ртутью и углем и возможностью осуществления механизма (10.4.Г). Потенциал полуволны на платиновых металлах близок к потенциалам начала восстановления адсорбированного кислорода. Увеличение pH на единицу смещает волну восстановления кислорода примерно на 60 мВ в отрицательную сторону. При выяснении механизма электровосстановления кислорода на платиновых металлах, серебре и никеле необходимо учитывать все указанные возможные пути (10.4.Б)–(10.4.Д') этой реакции, которые можно представить схемой:



где I_i — скорость процесса; k_i — константа скорости; I_5 — скорость катализитического разложения H_2O_2 ; k_5 — константа скорости катализитического разложения H_2O_2 ; $I_{\text{дифф}}$ — скорость диффузии пероксида водорода в объем раствора (в электрических единицах).

Существенный прогресс в выяснении механизма электровосстановления кислорода на платиновых металлах, серебре и никеле-

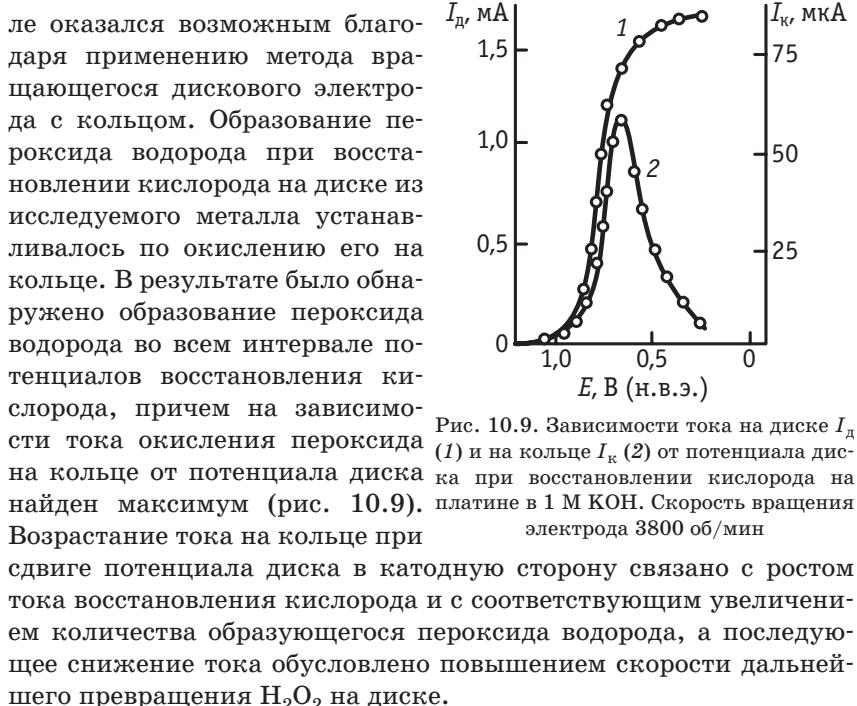


Рис. 10.9. Зависимости тока на диске I_d (1) и на кольце I_k (2) от потенциала диска при восстановлении кислорода на платине в 1 М КОН. Скорость вращения электрода 3800 об/мин

ле оказался возможным благодаря применению метода врашающегося дискового электрода с кольцом. Образование пероксида водорода при восстановлении кислорода на диске из исследуемого металла устанавливалось по окислению его на кольце. В результате было обнаружено образование пероксида водорода во всем интервале потенциалов восстановления кислорода, причем на зависимости тока окисления пероксида на кольце от потенциала диска найден максимум (рис. 10.9). Возрастание тока на кольце при сдвиге потенциала диска в катодную сторону связано с ростом тока восстановления кислорода и с соответствующим увеличением количества образующегося пероксида водорода, а последующее снижение тока обусловлено повышением скорости дальнейшего превращения H_2O_2 на диске.

Метод врашающегося дискового электрода с кольцом позволяет рассчитать константы скорости и определить парциальные токи отдельных реакций суммарного процесса.

Анализ схемы (10.4.И) в сочетании с общими законами распределения тока в разветвленных цепях (законы Кирхгофа) и уравнениями конвективной диффузии дает следующие два соотношения:

$$\frac{I_d}{I_k} = \frac{1}{N} \left\{ \frac{2k_1 + k_2}{k_2} + \left[\frac{(2k_1 + k_2)(k_3 + k_4 + k_5)}{k_2} + (k_3 - k_4) \right] \frac{A_1}{\sqrt{\omega}} \right\}, \quad (10.4.6)$$

$$\frac{I_d - I_{d_0}}{I_k} = \frac{1}{N} \left[1 + 2 \frac{k_1 + k_4 + k_5}{k_2} \frac{A_1}{A_2} + \frac{2\sqrt{\omega}}{A_2} \right], \quad (10.4.7)$$

где A_1 и A_2 — константы; I_d — предельный диффузионный ток кислорода, рассчитываемый с учетом участия в реакции восстановления O_2 четырех электронов.

Отрезки, отсекаемые на осях ординат прямыми в координатах $I_d / I_k - 1/\sqrt{\omega}$ и $(I_d - I_{d_0}) / I_k - \sqrt{\omega}$, а также тангенсы углов наклона этих прямых могут служить для определения k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и k_5 .

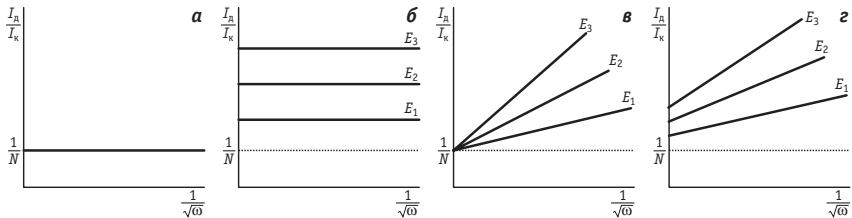


Рис. 10.10. Зависимость I_d / I_k от $1/\sqrt{\omega}$ для различных механизмов реакции восстановления кислорода:

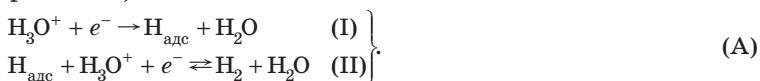
a — H_2O_2 устойчива на диске, $k_3 = 0$, $k_1 = 0$; *б* — $k_3 \neq 0$, $k_1 = 0$; *в* — $k_3 = 0$, $k_1 \neq 0$ и отношение k_1 / k_2 зависит от потенциала электрода E ; *г* — $k_3 \neq 0$, $k_1 \neq 0$ и скорости реакций зависят от потенциала

Зависимость отношения токов I_d / I_k от $1/\sqrt{\omega}$ для некоторых из возможных механизмов реакции электровосстановления кислорода приведена на рис. 10.10.

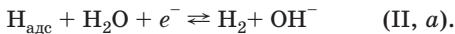
Определение отношения k_1 / k_2 при помощи дискового электрода с кольцом показало, что его величина зависит от природы металла, состава и степени очистки раствора и предварительной подготовки поверхности электрода. Так, на платиновом электроде, не подвергнутом специальному восстановлению, в щелочном растворе $k_1 \approx k_2$, а на восстановленном электроде $k_1 / k_2 \approx 7$. Для платинового и родиевого электродов найдено существенное увеличение отношения k_1 / k_2 при переходе от щелочных к кислым растворам.

Реакция катодного выделения водорода также относится к числу сложных многостадийных процессов и имеет огромное практическое значение для различных аспектов водородной энергетики, разработки методов коррозионной защиты, электрохимического гидрирования. Важное значение имеет исследование кинетики этого процесса как на катализически активных металлах, так и в условиях достаточно медленного протекания процесса. Последнее типично для ртути и *sp*-металлов.

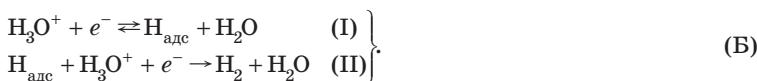
На ртутном электроде скорость выделения водорода определяется скоростью разряда ионов водорода, а удаление $\text{H}_{\text{адс}}$, согласно наиболее распространенным представлениям, происходит через быструю стадию электрохимической десорбции (реакция Гейровского):



В щелочных растворах, а также (в определенных условиях) и в кислых растворах электрохимическая десорбция может протекать с участием молекул воды:



Однако в зависимости от величины энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью металла и от заданной поляризации электрода катодное выделение водорода может протекать и по другим механизмам. Так, в определенных условиях лимитирующей может оказаться реакция электрохимической десорбции (II) или (II, a):



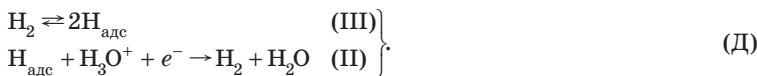
Удаление адсорбированного водорода может происходить путем рекомбинации при медленной стадии разряда



или при медленной стадии рекомбинации



На некоторых металлах в определенном интервале перенапряжений возможен адсорбционно-электрохимический механизм, первой стадией которого является быстрая адсорбция молекул водорода из раствора на поверхности электрода, после чего происходит реакция электрохимической десорбции:



Пределы перенапряжений и энергий связи металла с водородом $E_{\text{M-H}}$, при которых возможен тот или иной механизм катодного выделения водорода, схематически представлены на рис. 10.11.

В настоящее время предполагается, что механизм (А) является наиболее вероятным для Pb, Tl, Hg, Cd, In, Sn, Zn, Bi, Ga, Ag, Au, Cu, а также не исключен для Fe, Co и Ni. На W и Mo, а также на Nb и Ta реализуется механизм (Б). На анодно-активированных платиновых металлах при низких перенапряжениях медленной оказывается рекомбинация атомов водорода. Однако отметим, что могут реализоваться условия, когда отдельные стадии реакции катодного выделения водорода протекают со сравнимыми скоростями.

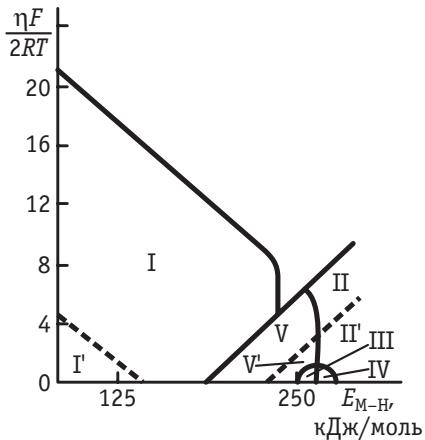


Рис. 10.11. Области с различными механизмами выделения водорода:

I, I' — медленный обычный и безбарьерный разряд; II, II' — медленная обычная и безбарьерная электрохимическая десорбция; III — медленный разряд с рекомбинационным удалением; IV — медленная рекомбинация; V, V' — обычный и безбарьерный адсорбционно-электрохимический механизмы

заполнение поверхности H_{adc} равно θ . Разряд ионов водорода по реакции (I) протекает только на свободных местах поверхности, доля которых равна $(1 - \theta)$. Поэтому скорость этого процесса можно выразить уравнением

$$\bar{i}_1 = F\bar{k}_1 c_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha_1 FE}{RT}\right). \quad (10.4.8)$$

Соответственно, для обратного процесса (\bar{i}_1), который протекает, наоборот, только на занятых H_{adc} местах, имеем:

$$\bar{i}_1 = F\bar{k}_1 \theta \exp\left[\frac{(1 - \alpha_1)FE}{RT}\right]. \quad (10.4.9)$$

Аналогичным образом можно записать выражения для скоростей процесса (II) в прямом и обратном направлениях:

$$\bar{i}_2 = F\bar{k}_2 c_{H^+} \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right); \quad (10.4.10)$$

$$\bar{i}_2 = F\bar{k}_2 c_{H_2} (1 - \theta) \exp\left[\frac{(1 - \alpha_2)FE}{RT}\right]. \quad (10.4.11)$$

Поэтому для скоростей стадий разряда (i_1) и электрохимической десорбции (i_2) получаем следующие соотношения:

Выше при обсуждении закономерностей многостадийных процессов предполагалось, что заполнение поверхности промежуточными продуктами реакции мало и его можно не учитывать. Анализ реакции катодного выделения водорода на различных металлах указывает на необходимость учета заполнения поверхности адсорбированным водородом. Это приводит к существенному усложнению кинетических соотношений. Рассмотрим уравнения для процесса удаления H_{adc} по механизму электрохимической десорбции, т.е. по реакциям (I) и (II).

Предположим, что поверхность электрода однородна и за-

$$i_1 = \bar{i}_1 - \tilde{i}_1 = F \bar{k}_1 c_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha_1 F E}{RT}\right) - \\ - F \bar{k}_1 \theta \exp\left[\frac{(1 - \alpha_1) F E}{RT}\right]; \quad (10.4.12)$$

$$i_2 = \bar{i}_2 - \tilde{i}_2 = F \bar{k}_2 c_{H^+} \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 F E}{RT}\right) - \\ - F \bar{k}_2 c_{H_2} (1 - \theta) \exp\left[\frac{(1 - \alpha_2) F E}{RT}\right]. \quad (10.4.13)$$

Обозначив степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при равновесном потенциале через θ_0 , находим:

$$i_{01} = F \bar{k}_1 c_{H^+} (1 - \theta_0) \exp\left(-\frac{\alpha_1 F E_p}{RT}\right) = \\ = F \bar{k}_1 \theta_0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha_1) F E_p}{RT}\right]; \quad (10.4.14)$$

$$i_{02} = F \bar{k}_2 c_{H^+} \theta_0 \exp\left(-\frac{\alpha_2 F E_p}{RT}\right) = \\ = F \bar{k}_2 c_{H_2} (1 - \theta_0) \exp\left[\frac{(1 - \alpha_2) F E_p}{RT}\right]. \quad (10.4.15)$$

Следовательно,

$$i = 2i_{01} \left\{ \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta}{\theta_0} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_1) F \eta}{RT}\right] \right\} = \\ = 2i_{02} \left\{ \frac{\theta}{\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_2) F \eta}{RT}\right] \right\}. \quad (10.4.16)$$

Введя обозначения

$$k_1 = \frac{i_{01}}{1 - \theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right), \quad k_2 = \frac{i_{01}}{\theta_0} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_1) F \eta}{RT}\right], \\ k_3 = \frac{i_{02}}{\theta_0} \exp\left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right), \quad k_4 = \frac{i_{02}}{1 - \theta_0} \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_2) F \eta}{RT}\right],$$

выражение для суммарного тока можно записать в виде

$$i = 2[(1 - \theta)k_1 - \theta k_2] = 2[\theta k_3 - (1 - \theta)k_4]. \quad (10.4.17)$$

Из равенства (10.4.17) следует:

$$\theta = \frac{k_1 + k_4}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} = \frac{k_1 + k_4}{\sum k_i}. \quad (10.4.18)$$

Подставляя (10.4.18) в (10.4.17), получаем:

$$i = \frac{2(k_1 k_3 - k_2 k_4)}{\sum k_i}. \quad (10.4.19)$$

При больших перенапряжениях соотношения для θ и i существенно упрощаются. Так, при больших катодных перенапряжениях $k_2 \approx 0$ и $k_4 \approx 0$, и

$$\theta_k = \frac{k_1}{k_1 + k_3} = \left\{ 1 + \frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \frac{i_{02}}{i_{01}} \exp \left[\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)F\eta_k}{RT} \right] \right\}^{-1}. \quad (10.4.20)$$

При больших анодных перенапряжениях $k_1 \approx 0$ и $k_3 \approx 0$, поэтому

$$\theta_a = \frac{k_4}{k_2 + k_4} = \left\{ 1 + \frac{1 - \theta_0}{\theta_0} \frac{i_{01}}{i_{02}} \exp \left[\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)F\eta_a}{RT} \right] \right\}^{-1}. \quad (10.4.21)$$

Если $\alpha_1 = \alpha_2$, то из уравнений (10.4.20) и (10.4.21) следует, что степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при больших значениях $|\eta|$ выходит на предел. Предельная величина θ зависит от соотношения стадийных констант скорости. На ртутном электроде предельная величина θ близка к нулю. Это означает, что $k_3 \gg k_1$.

Существенное влияние на форму поляризационных кривых выделения водорода оказывает также характер адсорбционной неоднородности поверхности электрода, поскольку на неоднородных поверхностях возможно протекание реакции выделения водорода по различным механизмам на разных участках поверхности.

Для выяснения механизма выделения водорода используется и ряд других методов. Так, например, определенные выводы о механизме выделения водорода можно сделать, изучая проникновение водорода в решетку металла. Такие опыты проводят в ячейках, которые разделены на две части фольгой — мембранный из исследуемого металла. Одну сторону мембранные (поляризационную) подвергают катодной поляризации и следят за изменением потенциала противоположной стороны (диффузионной). При катодной поляризации поляризационной стороны мембранные потенциал диффузионной стороны также смещается в сторону отрицательных значений. Это свидетельствует об избыточной поверхностной концентрации водорода на поляризационной стороне, вызванной замедленностью стадий удаления водорода и диффузии водорода через металл.

10.5. Коррозия металлов и методы защиты

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Во многих технических устройствах коррозионные явления происходят при контакте металлов с растворами электролитов. Атмосферная коррозия также часто протекает 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.). Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом и может рассматриваться как совокупность параллельно протекающих стадийных реакций.

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 от ZnE_p в сторону более отрицательных значений на его поверхности выделяется цинк. При отклонении потенциала в сторону более положительных значений происходит растворение цинка. При $E = ZnE_p$ $i_1 = i_2 = i_{01}$. На рис. 10.12 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, на который расходуются электроны металла. Соответственно, потенциал цинка смещается в сторону положительных значений, поэтому 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: $i_2 = -i_1$. При этом электрод приобретает некоторый потенциал

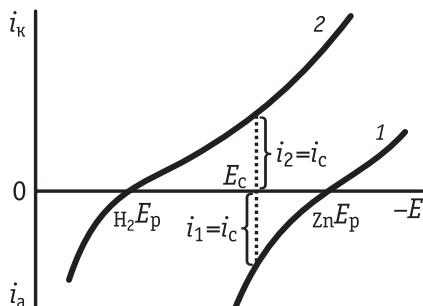


Рис. 10.12. Поляризационные кривые разряда и ионизации цинка (1) и водорода (2)

E_c , промежуточный между ZnE_p и H_2E_p . Потенциал E_c называется *стационарным потенциалом*, а скорость растворения металла при E_c , равная $i_c = -i_1 = i_2$, — *скоростью саморастворения*.

Таким образом, процесс растворения цинка в соляной кислоте



является результатом одновременного протекания следующих сопряженных электрохимических реакций:



В отсутствие диффузионных ограничений скорости растворения цинка и выделения водорода можно представить, соответственно, уравнениями:

$$-i_1 = \bar{i}_1 - \bar{i}_1; \quad (10.5.1)$$

$$i_2 = \bar{i}_2 - \bar{i}_2. \quad (10.5.2)$$

При стационарном потенциале

$$\bar{i}_1 - \bar{i}_1 = \bar{i}_2 - \bar{i}_2, \quad (10.5.3)$$

или

$$\bar{i}_1 + \bar{i}_2 = \bar{i}_1 + \bar{i}_2. \quad (10.5.4)$$

Уравнение (10.5.4) можно рассматривать как естественное следствие электронного баланса.

В разобранном примере на поверхности электрода протекало два катодных и два анодных процесса. В общем случае число сопряженных катодных и анодных процессов может быть гораздо больше. Например, могут протекать электрохимические реакции с участием растворителя, растворенного кислорода или других окислителей или восстановителей, присутствующих в растворе; на сплавах возможны электрохимические процессы с участием компонентов сплава. Поэтому вместо уравнения (10.5.4) в общем случае необходимо записать:

$$\sum_k \bar{i}_k = \sum_k \bar{i}_k, \quad (10.5.5)$$

т. е. при стационарном потенциале сумма скоростей всех катодных процессов равна сумме скоростей всех анодных процессов.

Между стационарным и равновесным потенциалами существуют следующие различия.

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, а стационарный потенциал — равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем.
2. При равновесном потенциале состав фаз постоянен. При стационарном потенциале химический состав системы постепенно изменяется. Например, при растворении цинка концентрация ионов цинка в растворе растет, концентрация ионов водорода уменьшается и одновременно накапливается газообразный водород. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то в принципе стационарный потенциал должен меняться во времени, хотя это изменение может быть и очень медленным.
3. Равновесный потенциал не зависит от состояния поверхности электрода, например от способа предварительной обработки поверхности и ее кристаллографической ориентации, состава адсорбционного слоя и т. д. Необходимо только учитывать, что при сильном уменьшении тока обмена начинает сказываться присутствие в растворе различных примесей, способных окисляться или восстанавливаться и тем самым вызывать отклонение потенциала системы от равновесного значения. Напомним также, что окислительно-восстановительные потенциалы не зависят от природы материала электрода, если он непосредственно не участвует в установлении равновесия. Стационарный потенциал в принципе зависит от всех тех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов. Поэтому стационарные потенциалы часто плохо воспроизводимы.

Для определения тока само-растворения i_c удобно поляризационные характеристики протекающих на электроде процессов представлять в полулогарифмических координатах (рис. 10.13). Координаты точки

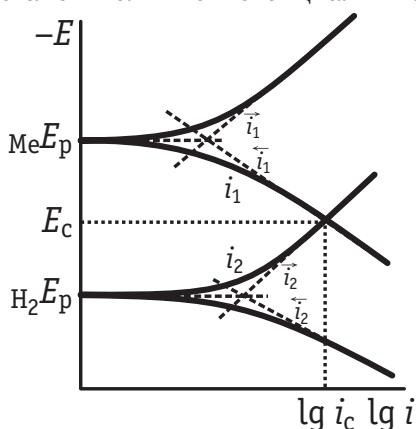


Рис. 10.13. Зависимость скоростей реакций разряда и ионизации металла (\bar{i}_1 и \bar{i}_1') и водорода (\bar{i}_2 и \bar{i}_2'), а также суммарной скорости растворения металла (i_1) и выделения водорода (i_2) от потенциала

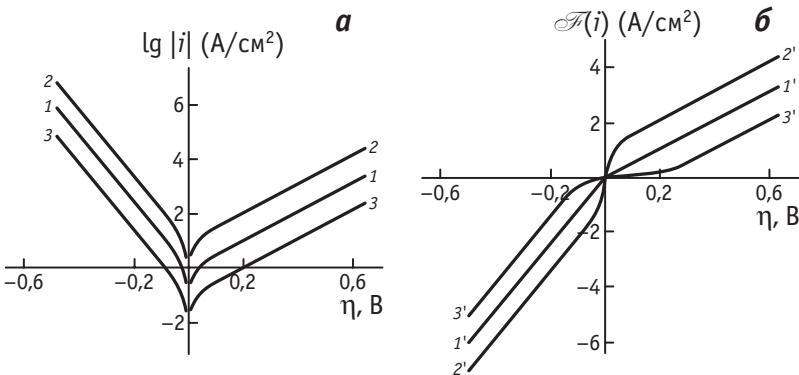


Рис. 10.14. Теоретически рассчитанные зависимости тока одностадийной реакции разряда — ионизации от перенапряжения, представленные в тафелевых (a) и новых (б) координатах. Расчеты проведены по уравнению (9.2.3) с использованием следующих параметров: $i_0 = 1 \text{ A/cm}^2$, $\alpha = 0,3$, $n = 1$, $F / RT = 40 \text{ В}^{-1}$. Величина масштабирующего коэффициента k , уменьшающего ток обмена в k раз, составляет:

$$1, 1' - 1; 2, 2' - 0,1; 3, 3' - 10$$

пересечения поляризационных кривых, соответствующих эффективным скоростям растворения металла ($-i_1$) и выделения водорода (i_2), отвечают $\lg i_c$ и E_c .

Определенным недостатком поляризационных кривых в полулогарифмических координатах являются разрывы при $\eta = 0$, когда $\lg i \rightarrow -\infty$ (очевидно, что в построении используются абсолютные значения токов). Чтобы избежать этого, в зависимости от η можно откладывать функцию

$$\mathcal{F}(i) = (\lg e) \cdot \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2} = 0,4343 \ln \left(\frac{i}{2} + \sqrt{1 + \frac{i^2}{4}} \right) \quad (10.5.6)$$

(Б. Б. Дамаскин, В. А. Сафонов). При больших перенапряжениях из уравнений (9.2.3) и (10.5.6) соответственно получаем:

$$\mathcal{F}(i) = \lg i_0 + \frac{0,4343 \alpha n F}{RT} \eta \quad (\text{при } \eta \gg 0); \quad (10.5.7)$$

$$\mathcal{F}(i) = -\lg i_0 + \frac{0,4343(1-\alpha)n F}{RT} \eta \quad (\text{при } \eta \ll 0), \quad (10.5.8)$$

что отвечает формуле Тафеля. При $|\eta| \ll RT / F$ мВ из (9.2.3) и (10.5.6) следует:

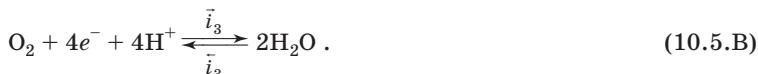
$$\mathcal{F}(i) \approx \frac{0,4343 n F i_0}{2 R T} \eta. \quad (10.5.9)$$

На рис. 10.14 сопоставлены поляризационные кривые стадии разряда — ионизации, рассчитанные на основе уравнения (9.2.3),

в обычных полулогарифмических координатах и в координатах $\mathcal{F}(i) - \eta$. Последние позволяют отобразить переход от тафелевских зависимостей в области больших перенапряжений к прямо пропорциональной зависимости i от η в области $|\eta| \ll RT/F$, избегая при этом разрывов на поляризационных кривых при $\eta = 0$ и показывая знак тока.

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 (вolumетрический метод), по изменению концентрации ионов металла в растворе и т. п. 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, подобное рис. 10.13, широко применяется при анализе различных видов коррозии. Особенно распространенным и важным в практическом отношении является саморастворение в присутствии кислорода воздуха, иногда называемое *коррозией с кислородной деполяризацией*. Рассмотрим коррозию металлов в кислом растворе, насыщенном кислородом, где с участием кислорода протекает следующая суммарная реакция:



Как видно из рис. 10.15, при определении i_c и E_c в этом случае, кроме поляризационных кривых, характеризующих эффективные скорости растворения металла и выделения водорода, необходимо учесть поляризационную кривую ионизации кислорода. Так как растворимость кислорода в растворах электролитов

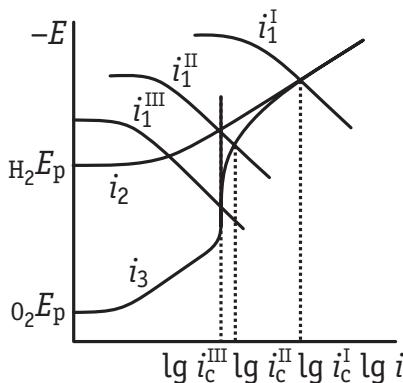


Рис. 10.15. Поляризационные кривые анодного растворения металлов (i_1^I , i_1^{II} , i_1^{III}), выделения водорода (i_2) и восстановления кислорода (i_3); i_c^I , i_c^{II} , i_c^{III} — токи саморастворения соответствующих металлов

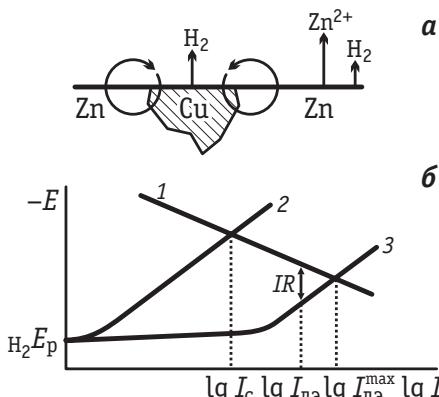


Рис. 10.16. Локальные токи при растворении цинка с включением меди (а) и поляризационные кривые локального элемента (б). Пояснения в тексте

ходит 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 и 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 переноса заряда. Из рис. 10.15 видно, что в присутствии кислорода возможна коррозия таких металлов, для которых выполняется неравенство $E_{\text{Me}} > E_{\text{H}_2}$.

Общее условие саморастворения металлов имеет вид: $E_{\text{Me}} < E_{\text{Ox}}$, где E_{Ox} — равновесный потенциал сопряженного электрохимического процесса с участием окислителя Ох.

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. 10.16, а). Стационарный потенциал меди более положителен, чем стационарный потенциал цинка. Поэтому основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент — *локальный элемент*, и возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от цинка к меди, в растворе направление тока — обратное. Потенциал цинка смещается в сторону положительных значений, что приводит к ускорению

a при комнатной температуре не превышает $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, наблюдавшаяся на этой поляризационной кривой площадка предельного тока диффузии отвечает не слишком высоким значениям i . На рис. 10.15 такая площадка — это вертикальный участок на кривой зависимости i_3 от $-E$. В случае саморастворения 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 и 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 переноса заряда. Из рис. 10.15 видно, что в присутствии кислорода возможна коррозия таких металлов, для которых выполняется неравенство $E_{\text{Me}} > E_{\text{H}_2}$.

Общее условие саморастворения металлов имеет вид: $E_{\text{Me}} < E_{\text{Ox}}$, где E_{Ox} — равновесный потенциал сопряженного электрохимического процесса с участием окислителя Ох.

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. 10.16, а). Стационарный потенциал меди более положителен, чем стационарный потенциал цинка. Поэтому основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент — *локальный элемент*, и возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от цинка к меди, в растворе направление тока — обратное. Потенциал цинка смещается в сторону положительных значений, 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. 10.16, 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 суммарный катодный ток должен равняться суммарному анодному току, плотности катодного и анодного токов не равны. Поэтому на рис. 10.16, б по оси абсцисс отложены $\lg I$, а не $\lg i$. Величина $I_{\text{лэ}}^{\max}$ 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 $I_{\text{лэ}}$ оказывается меньше $I_{\text{лэ}}^{\max}$. 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. 10.13 видно, что при отклонении потенциала металла в отрицательную сторону от E_c скорость анодного растворения металла уменьшается, а скорость выделения водорода увеличивается, т. е. катодная поляризация уменьшает скорость коррозии. Катодную поляризацию можно создать от внешнего источника тока. Этот метод называют *катодной защитой*. Можно также соединить основной металл с другим металлом (протектором), который в ряду напряжений расположен левее. Часто для *протекторной защиты* используют магний или алюминий, при помощи которых защищают рельсы,

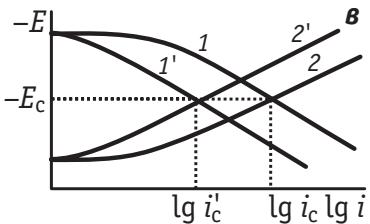
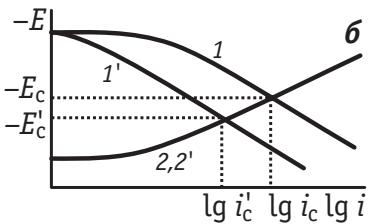
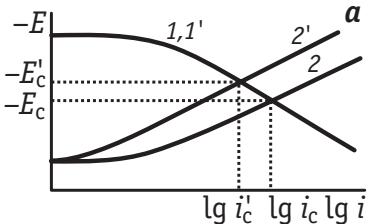


Рис. 10.17. Действие ингибиторов катодного (а), анодного (б) и смешанного (в) типов:

1 — кривая анодного растворения металлов; 2 — кривая катодного выделения водорода; 1', 2' — кривые растворения металла и выделения водорода в присутствии ингибитора

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 цинкового 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. 10.17. В соответствии с тем, скорости каких процессов — анодного, катодного или обоих — замедляются, ингибиторы подразделяют на анодные, катодные и смешанного типа. Анодные ингибиторы смещают стационарный потенциал в сторону более положительных, а катодные — в сторону более отрицательных значений. Ингибиторы смешанного типа могут смещать E_c в любую сторону или вообще 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*, характеризуемое незначительными скоро-

стями растворения. Типичная поляризационная характеристика пассивирующегося металла показана на рис. 10.18. Подъем тока при значительной анодной поляризации обычно связан с выделением кислорода¹.

Природа пассивности металлов до конца не выяснена. Ясно, однако, что это явление в разных системах может быть вызвано образованием как хемосорбционных слоев, так и фазовых оксидных или солевых пленок, возникающих при растворении металлов. Образование оксидных пленок — причина устойчивости многих металлов, например алюминия. Из рис. 10.18 видно, что скорость коррозии можно

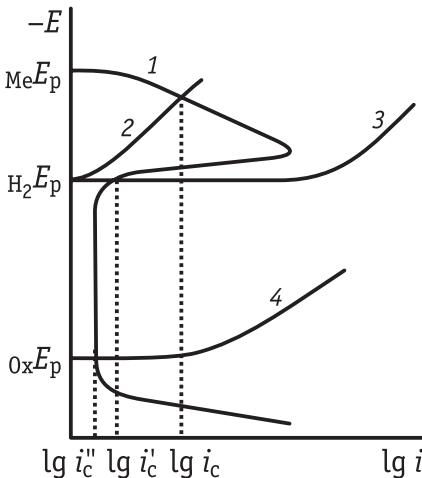


Рис. 10.18. Саморастворение металла при пассивации:

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 саморас-творения металла

уменьшить, если сдвинуть потенциал металла в область пассивности при помощи так называемой *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 быть вызван присутствием в растворе окислителей, например кислорода и др. (см. рис. 10.18). 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 не только сильно влияет на анодное растворение металлов, но и приводит к ингибированию многих других электродных процессов. Поэтому изучение механизма пассивации, процессов образования и роста, а также свойств оксидных слоев на металлических электродах — важная задача современной электрохимии.

¹ Иногда при высоких анодных потенциалах вновь ускоряется процесс растворения металла. Это явление называется *перепассивацией*.

Электрохимический механизм не является единственным механизмом растворения металлов. Известны случаи, когда растворение металлов происходит непосредственно в одном акте — по химическому механизму



Химический механизм предполагается для процессов растворения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов в щелочах, хрома, хромистых сталей, марганца и таллия в кислотах. При химическом механизме скорость процесса не зависит от потенциала, а также 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 обрабатывающий инструмент — к отрицательному. В зазор между деталью и инструментом с большой скоростью пропускают раствор электролита, что обеспечивает анодное растворение металла заготовки и вынос продуктов растворения. ЭХРО позволяет провести обработку деталей из материалов, трудно обрабатываемых механическими способами, в том числе деталей сложной формы.

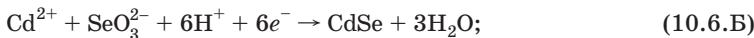
10.6. Электродные реакции, осложненные образованием новой фазы

Если в результате протекания процессов на межфазной границе образуются нерастворимые продукты, то состояние электрохимической межфазной границы в ходе реакции существенно изменяется. Это происходит, например, при осаждении на электрод инородного металла (образование новой твердой фазы) или при выделении газа.

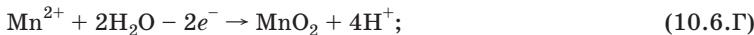
Наиболее обширный класс процессов с образованием новой фазы — так называемые процессы *электрокристаллизации*, при которых на поверхности электрода формируется кристаллический осадок.

В процессах катодной электрокристаллизации образуются металлы, сплавы, а также многие бинарные полупроводники и соли, например:

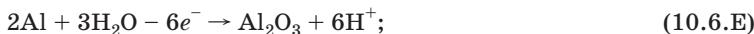




В процессах анодной электрокристаллизации образуются оксиды, гидроксиды и различные соли, например:



В приведенных примерах электрокристаллизация происходит из раствора. Более сложные реакции этого класса возможны в комбинации с процессами растворения твердых фаз (например, образование фазовых оксидных и солевых пленок на металлах и полупроводниках):



К реакциям электрокристаллизации относятся также многие процессы *электрохимической интеркаляции*, в которых участки новой фазы образуются в объеме электродного материала, например:



Для процессов электрокристаллизации типично образование нестехиометрических продуктов. В некоторых системах по механизмам, аналогичным электрокристаллизации, могут образовываться твердые аморфные продукты. Если в раствор никелирования ввести добавки кислородных соединений фосфора, то вместо осаждения кристаллического никеля по реакции $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ в результате одновременного восстановления фосфора будут образовываться нестехиометрические фосфиды никеля, имеющие температуры кристаллизации выше комнатной. Поэтому осадок часто получается частично или даже полностью аморфным.

Основной особенностью кинетики процессов образования новой фазы является ярко выраженная зависимость скорости (точка) при заданном потенциале от времени, определяемая динамикой накопления новой фазы и соответствующим изменением состояния поверхности. Модельные представления о кинетике таких процессов основаны на представлении о *зародышеобразовании* — первоначальном формировании участков новой фазы очень малого размера, вокруг которых в дальнейшем происходит рост осадка. Причиной возникновения зародышей является пересыщение приэлектродного слоя по продукту, входящему в состав

новой фазы. Для многих процессов, благодаря развитию микроскопической техники *in situ*, существование зародышей в настоящее время доказано экспериментально, а для некоторых реакций количественно установлены зависимости размеров, формы и поверхностной концентрации зародышей от потенциала и законы роста зародышей во времени.

Реакции образования новой фазы представляют собой стадийные электродные процессы, в которых наряду с обычными стадиями (переноса электрона, химическими) имеют место также стадии образования зародышей.

В 1931 г. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз разработали теорию, описывающую форму поляризационных кривых в случае, когда лимитирующей стадией является образование на поверхности электрода двумерных (*2D, two-dimensional*) и трехмерных (*3D, three-dimensional*) зародышей. Двумерными зародышами считают плоские образования, которые имеют размер вдоль нормали к поверхности, не превышающий постоянной решетки новой фазы.

Перенапряжение в этой теории связывалось с величиной концентрации пересыщенного раствора c^* :

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^*}{c_{\text{н}}}, \quad (10.6.1)$$

где $c_{\text{н}}$ — концентрация насыщенного раствора по продукту, из которого образуется новая фаза.

Энергия пересыщения в расчете на 1 моль такого вещества равна $RT \ln(c^*/c_{\text{н}})$, а в расчете на количество этого вещества в сфере радиуса r (для *3D*-зародышей) составляет

$$U = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{\text{м}}} \cdot RT \ln \frac{c^*}{c_{\text{н}}}, \quad (10.6.2)$$

где $V_{\text{м}}$ — мольный объем.

Работа образования новой поверхности для обсуждаемой сферы с пограничным напряжением σ в равновесных условиях равна

$$A_{\text{равн}} = 4\pi r^2 \sigma. \quad (10.6.3)$$

Как следует из уравнений (10.6.2) и (10.6.3), работа образования новой поверхности в условиях пересыщения составляет:

$$A = -\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_{\text{м}}} RT \ln \frac{c^*}{c_{\text{н}}}. \quad (10.6.4)$$

Согласно (10.6.4), свободная энергия образования новой поверхности ΔG с ростом r проходит через минимум, положение

этого минимума отвечает радиусу трехмерного зародыша r_3 . Дифференцируя уравнение (10.6.4) и полагая $d(\Delta G)/dr = 0$, получаем известную формулу Томсона:

$$RT \ln \frac{c^*}{c_{\text{H}}} = \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{r_3}. \quad (10.6.5)$$

Выражая r_3 из (10.6.5) и подставляя в (10.6.4), находим работу образования трехмерного зародыша в условиях пересыщения:

$$A_0 = 4\pi r_3^2 \sigma - \frac{8}{3} \pi r_3^2 \sigma = \frac{4}{3} \pi r_3^2 \sigma. \quad (10.6.6)$$

Сравнение формул (10.6.3) и (10.6.6) показывает, что работа образования сферического зародыша составляет треть от равновесной работы образования сферической поверхности того же радиуса.

Из уравнений (10.6.1) и (10.6.5) следует, что

$$r_3 = \frac{2\sigma V_{\text{m}}}{nF\eta}. \quad (10.6.7)$$

После подстановки этого выражения в формулу (10.6.6) получаем:

$$A_0 = \frac{16\pi\sigma^3 V_{\text{m}}^2}{3n^2 F^2 \eta^2}. \quad (10.6.8)$$

Работа A_0 определяет вероятность W образования зародыша, а потому, в соответствии с уравнением Больцмана и формулой (10.6.8), имеем:

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{A_0}{RT}\right) = W_0 \exp\left(-\frac{k_1}{\eta^2}\right), \quad (10.6.9)$$

где W_0 — нормирующий множитель; $k_1 = \frac{16\pi\sigma^3 V_{\text{m}}^2}{3n^2 F^2 RT}$.

Если принять, что скорость образования зародышей пропорциональна вероятности их появления, то для тока I , т. е. скорости лимитирующей стадии зародышеобразования, можно записать:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{k_1}{\eta^2}\right), \quad (10.6.10)$$

или

$$\ln I = \text{const} - \frac{k_1}{\eta^2}. \quad (10.6.11)$$

Таким образом, поляризационная кривая, соответствующая лимитирующей стадии образования трехмерных зародышей

новой фазы, должна представлять собой прямую в координатах $\ln I - 1/\eta^2$.

Аналогичным способом для тока I , отвечающего скорости образования двумерных зародышей, получаем:

$$\ln I = \text{const}_1 - \frac{k_2}{\eta}. \quad (10.6.12)$$

Согласно уравнению (10.6.12), в условиях лимитирующей стадии образования двумерных зародышей поляризационная кривая спрямляется в координатах $\ln I - 1/\eta$.

Теория Фольмера — Эрдей-Груза не учитывает взаимодействия зародышей с подложкой и с соседними зародышами, а также различия в величинах σ на различных участках твердой поверхности. Поэтому соотношение (10.6.8) вряд ли применимо как количественное для реальных процессов осаждения твердых фаз. В то же время, если действие не учтенных теорией факторов достаточно слабо и не зависит от перенапряжения, общий вид функциональных зависимостей тока от перенапряжения предсказывается достаточно точно. Экспериментально такие зависимости удалось обнаружить Р. Каишеву и сотр. для электрокристаллизации серебра на гранях монокристалла платины (3D) и бездислокационных гранях серебра (2D) в специально подобранных условиях, когда в импульсном режиме удавалось осуществить рост единичных зародышей, а их образование в некоторых узких интервалах перенапряжения действительно лимитировалось обсуждаемой стадией.

При значительных пересыщениях размеры критических зародышей малы, т. е. число атомов (молекул) ниже термодинамического предела. Тогда величина σ теряет обычный смысл, и задача об энергии образования зародыша требует анализа энергий взаимодействия соседних и более удаленных атомов. Такие атомистические подходы, учитывающие также различия энергий для атомов с разной координацией (на поверхности и в объеме зародыша), приводят к сложным немонотонным зависимостям работы образования зародыша от его размера (числа атомов).

В общем случае скорость электрокристаллизации чаще лимитируется предшествующими стадиями диффузии или переноса электрона, а число зародышей на электроде оказывается достаточно большим. При рассмотрении таких процессов часто говорят о нуклеации (зародышеобразовании) с диффузионным или кинетическим контролем соответственно.

В настоящее время развиты детальные количественные описания нуклеации — роста для нестационарных условий. В теории электрокристаллизации используется понятие *активного центра* — точки (участка) поверхности, на которой происходит нуклеация. В роли активных центров на монокристаллических поверхностях могут выступать различные точечные и протяженные дефекты, а на поликристаллических и многокомпонентных поверхностях — любые участки с малыми радиусами кривизны, включения и т. д. Благодаря особенностям взаимодействия зародыша с подложкой работа образования зародыша на таких активных центрах оказывается ниже, чем на других участках поверхности. В зависимости от природы и морфологии поверхности концентрации активных центров N_0 на реальных материалах могут составлять от 10^5 до 10^{14} см^{-2} , причем на одной и той же поверхности при разных потенциалах величины N_0 могут существенно различаться (например, вследствие зависимости поверхностного натяжения на границе электрод/раствор от потенциала).

В наиболее простых моделях (Х. Тёрск, М. Фляйшман) рассматриваются без учета взаимного влияния соседних растущих зародышей два предельных случая, для которых приняты названия *мгновенная* и *прогрессирующая* нуклеация. В случае мгновенной нуклеации все N_0 активных центров заполняются очень быстро, а затем начинается рост зародышей, лимитируемый той или иной из последовательных стадий процесса. Прогрессирующей называется нуклеация, при которой число зародышей в момент времени t описывается соотношением

$$N = N_0[1 - \exp(-At)], \quad (10.6.13)$$

где формально вводимый параметр A иногда называется *константой скорости нуклеации*. Он имеет смысл вероятности образования зародыша.

Ток в ходе нуклеации — роста новой фазы — протекает только на поверхности зародышей S , которая зависит от времени:

$$I = nFkS(t), \quad (10.6.14)$$

где k — константа скорости лимитирующей стадии, в общем случае зависящая от перенапряжения.

Величина тока определяет приращение объема новой фазы dV/dt , поскольку объем V пропорционален пропущенному заряду.

При определенной геометрии зародышей и равномерном характере их роста мгновенные величины S и V можно выразить через число зародышей, их размер, плотность и молекулярную

(атомную) массу, тогда соотношение (10.6.14) дает возможность рассчитать кривые $I(t)$ (хроноамперограммы) для различных механизмов нуклеации. При этом получаются степенные зависимости (табл. 10.1), в которые в качестве параметров входят перечисленные выше свойства материала, а также величины N_0 или произведения N_0A . Условное рассмотрение одномерного ($1D$) роста зародышей относится к случаям формирования иглообразных кристаллов.

Соотношения вида $I = \text{const} \cdot t^n$ хорошо согласуются с экспериментом для самых ранних этапов процессов электрокристаллизации, т. е. в условиях, когда не сказываются эффекты взаимного влияния зародышей. Они позволяют дать общую характеристику процесса и выбрать модель для описания I, t -кривых (в западной литературе их часто называют *транзиентами тока, current transients*) в более широком интервале времени. Независимую экспериментальную проверку справедливости выбранной модели можно проводить микроскопическими методами, определяя число кристаллитов на разных этапах образования и разрастания зародышей. К сожалению, такую проверку можно надежно осуществить только *ex situ*, поскольку в конфигурации *in situ* зондовых микроскопов локальные условия осаждения вблизи зонда отличаются от средних по поверхности. Дополнительную проверку природы контролирующей стадии можно осуществить, варьируя условия размешивания, температуру или вязкость рас-

Таблица 10.1. Механизмы нуклеации — роста, отвечающие различным показателям степени в соотношении $I = \text{const} \cdot t^n$

n	Контроль	Геометрия зародыша (роста)	Характер нуклеации
0	Диффузионный	$2D$	Мгновенная
$1/2$	Диффузионный	$3D$	Мгновенная
1	Кинетический	$2D$	Мгновенная
1	Кинетический	$1D$	Прогрессирующая
1	Диффузионный	$2D$	Прогрессирующая
$3/2$	Диффузионный	$3D$	Прогрессирующая
2	Кинетический	$3D$	Мгновенная
2	Кинетический	$2D$	Прогрессирующая
3	Кинетический	$3D$	Прогрессирующая

твора. Следует отметить, что для диффузионно контролируемых процессов возможны некоторые отклонения величин n от указанных в табл. 10.1, что связано с нарушением принятой при расчете модели диффузии к бесконечной плоскости.

Перекрывание зародышей, которое является естественным следствием статистического характера нуклеации, возможно, вообще говоря, уже на самых ранних этапах процесса электрокристаллизации, а с некоторого момента начинает играть решающую роль. Перекрывание может проявляться как в прямом соприкосновении зародышей с последующим прекращением роста в соответствующем направлении, так и в возникновении так называемых зон экранирования. Последние формируются при перекрывании диффузионных слоев соседних зародышей. Общее решение задачи о перекрывании было дано А. Н. Колмогоровым, оно сводится к установлению зависимостей N_0 (или AN_0) от t . Подстановка соответствующих изменяющихся во времени сомножителей в упрощенные степенные I, t -соотношения приводит к получению I, t -кривых с максимумами тока, что действительно наблюдается на опыте для очень большого числа систем. В первом приближении уравнения, описывающие транзиенты тока, могут быть представлены в форме

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m). \quad (10.6.15)$$

В области максимума разросшиеся зародыши обычно занимают не менее 50 % поверхности.

Анализ экспериментальных транзиентов тока удобно проводить в приведенных координатах I/I_{\max} , t/t_{\max} . При этом форма приведенной кривой чрезвычайно чувствительна к природе медленной стадии, характеру нуклеации, геометрии зародыша и направлению его роста. Дополнительным критерием справедливости той или иной модели является количественное соответствие величин I_{\max} и t_{\max} (в некоторых комбинациях) величинам, предсказанным теоретически и зависящим только от объемных свойств системы, но не зависящим от модельных параметров N_0 и A . Для процессов с кинетическим контролем подход к анализу приведенных транзиентов развит А. Н. Барабошкиным и сотр., для случая диффузионного контроля — Б. Шарифкером и Дж. Хиллом.

Например, в случае диффузионно контролируемых процессов (таковы в подавляющем большинстве процессы электрокристаллизации металлов) справедливы следующие соотношения безразмерных величин:



— при мгновенной нуклеации

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t}{t_{\max}} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2, \quad (10.6.16)$$

— при прогрессирующей

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,5016 \frac{t}{t_{\max}} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^4. \quad (10.6.17)$$

Для обсуждаемого случая диффузионного контроля модель нуклеации предсказывает соблюдение постоянства величины $(I_{\max})^2 t_{\max}$. В частности, в рамках рассмотрения диффузии к бесконечной плоскости эта величина для полусферических равномерно растущих зародышей составляет $\text{const} \cdot (nFc)^2 D S_3^2$, где S_3 — геометрическая поверхность подложки. Для мгновенной и прогрессирующей нуклеации величины const различны: 0,1629 и 0,2598 соответственно¹.

Установив формальное соответствие экспериментальных данных модельным описаниям для приведенных транзисторов [уравнения (10.6.16) и (10.6.17), рис. 10.19], можно перейти к раздельному анализу величин I_{\max} и t_{\max} , которые зависят от нуклеационных параметров N_0 и A . Однако соотношения для I_{\max} и t_{\max} оказываются значительно более чувствительными к приближениям, вводимым при анализе перекрывания, и в результате часто наблюдается существенное отклонение рассчитанных из них величин N_0 от данных прямой микроскопической визуализации. Развитие нуклеационных моделей с учетом различных эф-

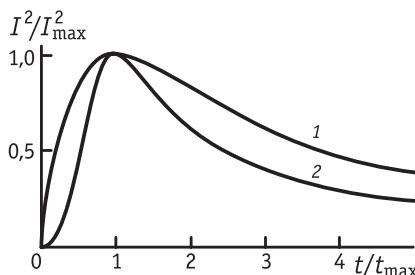


Рис. 10.19. Транзисторы тока в приведенных координатах:

1 — мгновенная, 2 — прогрессирующая нуклеация с диффузионным контролем

эффектов неоднородного роста дано в работах А. Милчева и сотр.

Важным подходом к анализу явлений перекрывания при электрокристаллизации является сравнительное исследование одного и того же процесса на электродах обычного размера и микроэлектродах, на которых при низких N_0 можно реализовать рост единичного зародыша.

¹ В приведенные соотношения концентрацию следует подставлять в моль/см³, коэффициент диффузии — в см²/с, поверхность — в см², число Фарадея — в Кл/моль.

В области $t > t_{\max}$ часто обнаруживается превышение наблюдаемого тока над рассчитанным теоретически, обусловленное явлениями вторичной нуклеации, т. е. образования новых зародышей на поверхности зародышей первого слоя. Если концентрация активных центров вторичной нуклеации не слишком велика, наблюдается осциллирующий ход транзиентов тока, который можно интерпретировать как наложение транзиентов нуклеации — роста для последовательно образующихся слоев зародышей. Если же число центров вторичной нуклеации велико, на опыте часто наблюдается горизонтальное плато тока. Моделирование вторичной нуклеации и послойного роста представляет собой чрезвычайно сложную задачу, полученные соотношения обычно содержат подгоночные параметры, которые не удается независимо определять экспериментально.

Вообще говоря, зародышеобразование не является единственным механизмом электрокристаллизации. Примером является спиралевидный рост вблизи винтовых дислокаций, которые часто встречаются в реальных кристаллах. Его аналогом является рост ступеней на высокониндексных монокристаллических поверхностях.

При определенной концентрации ступеней кинетика электрокристаллизации может ограничиваться также стадией поверхностной диффузии: если разряд иона происходит на кристаллической плоскости, а затем наблюдается поверхностная диффузия образовавшегося адиона (адсорбированного иона) или адатома (адсорбированного атома) к месту роста. При обосновании механизма поверхностной диффузии, согласно Дж. Бокрису, рассматривают различие в степени сolvатации адионов на поверхности грани и в месте роста, обусловленное стерическими особенностями.

Исследования процессов электрокристаллизации востребованы в промышленности, прежде всего в *электрометаллургии* и *гальванотехнике*. Электролиз водных растворов лежит в основе технологий 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, для этого необходимы исследования 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_6 и NaF , а верхний слой — расплавленный рафинированный алюминий — служит катодом.

Производство алюминия — наиболее энергоемкое электрохимическое производство. Электролиз расплава хлорида магния или обезвоженного карналита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — наиболее распространенный способ получения магния. Электролитическое рафинирование магния проводят подобно электролитическому рафинированию алюминия. Электролизом расплавов в промышленном масштабе получают щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий, титан, а также фтор.

Широкое применение находит гальванотехника — нанесение покрытий в виде металлов и сплавов (*гальваностегия*) и изготовление металлических копий (*гальванопластика*). Эти процессы впервые осуществил российский ученый Б. Якоби в 1836 г. 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 важ-

ной 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. Последние могут изменять число активных центров, а также направление и скорость роста зародышей, в частности препятствовать вторичной нуклеации.

Крупнотоннажной промышленной технологией является получение *электролитического диоксида марганца* (ЭДМ) для электродов источников тока. Оно основано на анодной электрокристаллизации из растворов Mn(II) по реакции (10.6.Г). Аналогичным образом из растворов Pb(II) получают оксид PbO₂ для электродов свинцовых аккумуляторов.

Процессы электрокристаллизации являются перспективными также для изготовления микро- и наноструктур, которые приобретают все большее значение в современной электронной технике. В качестве примера можно привести процесс, уже прошедший стадию технологической реализации, — осаждение слоистых медно-никелевых композиций с высокой магнитной восприимчивостью. Этот процесс проводят в импульсном двухступенчатом режиме таким образом, что на одной ступени осаждается Ni, а на второй — интерметаллид Ni—Cu, причем толщины слоев составляют всего несколько нм. Имеется много примеров электрохимического получения *гетеропереходов* — важнейших элементов различных преобразователей, включающих границы низкоразмерных (квазидимерных и квазидвумерных) фрагментов с разными электрическими свойствами. Например, гетеропереходы металл/полупроводник/металл формируют с использованием реакций типа (10.6.Б) и (10.6.В). В технологиях современной электроники огромную роль играют гетероструктуры на основе кремния, которые часто получают по реакциям типа (10.6.Ж).

Во всех этих процессах, в отличие от традиционных процессов прикладной гальваники, непосредственно используют для управления свойствами продуктов осаждения количественные представления о кинетике начальных стадий электрокристаллизации. В них также выдвигается на первый план проблема локального осаждения фрагментов новой твердой фазы, одним из решений которой является осаждение в конфигурации скани-

рующего электрохимического микроскопа. При этом можно, например, генерировать реагент на микроэлектроде, расположенным вблизи поверхности подложки. Так, если предварительно осадить медь на микроэлектрод, а затем поляризовать его анодно, то ионы меди будут попадать непосредственно в зазор между сканируемой поверхностью и микроэлектродом. Соответственно, при катодной поляризации поверхности на ней происходит осаждение кластеров меди, если микроэлектрод неподвижен, и протяженных квазидномерных осадков (нанопроволок), если микроэлектрод движется. При реально достижаемых скоростях сканирования и качестве остряя микроэлектрода характерные размеры кластеров и проволок составляют несколько нанометров, т.е. по крайней мере на порядок меньше, чем в нелокальных технологиях осаждения литографического типа.

Наконец, следует упомянуть процессы электрохимического диспергирования металлов, представляющие интерес для получения высокоактивных катализаторов. Нанодиспергирование можно осуществить путем анодного растворения металлов в неводных средах в присутствии органических добавок, которые способствуют отрыву и стабилизации металлических кластеров. Важным направлением управляемого нанодиспергирования является осаждение в матрицы (темплейтное осаждение). В роли матриц могут выступать, например, пористые полимеры. Интересный тип матриц получается при анодной электрокристаллизации оксида алюминия по реакции (10.6.Е), в некоторых режимах удается получать наборы параллельных цилиндрических пор одинакового диаметра 30–100 нм. При осаждении металлов в такие поры и последующем химическом растворении матрицы формируются упорядоченные наборы субмикронных проволок. Интерес представляют и процессы электросинтеза углеродных нанотрубок из расплавов.

Нестационарные явления в процессах анодного растворения металлов можно рассматривать по аналогии с процессами образования новой фазы. При этом обычно вводят понятие пустотного зародыша, разрастающегося в ходе растворения.

В заключение этого раздела рассмотрим специфику электродных процессов с образованием газообразных продуктов. При образовании пузырька газа радиуса r из пересыщенного раствора в уравнение (10.6.1) вместо c^*/c_h следует подставлять отношение p^*/p , где p^* — давление, под которым находился бы газ над плоской поверхностью пересыщенного им раствора, а p — давление газа в пузырьке, равное

$$p = p_a + \frac{2\sigma}{r}, \quad (10.6.18)$$

где p_a — сумма атмосферного давления над раствором и гидростатического давления возле пузырька.

Поэтому

$$RT \ln \frac{p^*}{p_a + \frac{2\sigma}{r}} = \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (10.6.19)$$

Расчет показывает, что даже при тысячекратном пересыщении раствора вероятность образования пузырька газа в объеме водного раствора очень мала, в то же время работа образования газового зародыша резко снижается, если он образуется на твердой поверхности. Рассматривая распределение поверхностного натяжения вблизи трехфазной границы, можно показать, что при заданном r эта работа уменьшается с ростом равновесного краевого угла. Перенапряжение образования пузырьков относительно невелико (десятки мВ), поэтому стадия образования пузырьков оказывается в реальных системах лимитирующей лишь в узком интервале потенциалов.

Пузырек удерживается на поверхности силой прилипания, действующей по периметру его прикрепления к поверхности, а также находится под действием силы гидростатического подъема, зависящей, по закону Архимеда, от объема пузырька и плотности жидкости. Рассматривая равновесие этих сил, можно рассчитать зависимость размера отрывающегося пузырька от краевого угла. Поскольку последний, как и поверхностное натяжение, зависит от потенциала электрода, вблизи точки нулевого заряда размер отрывающегося пузырька максимален, а по мере удаления от нее снижается. Это заключение подтверждено на опыте для процесса катодного выделения водорода.

10.7. Сложные электродные процессы и прикладная электрохимия. Электродные материалы

Наряду с рассмотренными выше проблемами защиты от коррозии, электрометаллургии и гальванотехники важными аспектами прикладной электрохимии являются также электрохимическая энергетика, электросинтез и электрохимический анализ. Общей особенностью всех этих крупных самостоятельных направлений является то, что решающее значение в обеспечении практических важных характеристик соответствующих электро-

химических устройств имеет оптимальный выбор электродного материала. Этот выбор определяет механизм и скорость протекающих сложных стадийных процессов, стабильность технических характеристик устройств и, соответственно, экономическую эффективность последних.

Электрохимические источники тока — это устройства, позволяющие осуществлять непосредственное превращение химической энергии в электрическую. На основе различных окисительно-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 предъявляют 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. 6.1), на одном из электродов может выделяться водород, а на другом — кислород. Поэтому создание источника тока с водными растворами электролитов и с $\text{ЭДС} > 1,23$ В с точки зрения электрохимической термодинамики кажется невозможным. На самом деле созданы источники тока, использующие водные растворы с $\text{ЭДС} > 1,23$ В. Это объясняется тем, что токи обмена реакции выделения водорода и кислорода на ряде электродов малы, т. е. эти электродные процессы протекают с заметной скоростью только при больших перенапряжениях. В результате верхняя граница ЭДС источников тока с водными растворами электролитов отодвигается до $2,0\text{--}2,2$ 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 термодинамикой 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 $R_{\text{внутр}}$. Как

обсуждалось в разделе 8.1, напряжение U на клеммах источника тока, находящегося под нагрузкой, равно:

$$U = E - |\Delta E_k| - |\Delta E_a| - IR_{\text{внутр}}, \quad (10.7.1)$$

где ΔE_k и ΔE_a — 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 путем создания условий, при которых электрохимические процессы протекают максимально быстро; максимальным снижением внутреннего сопротивления источника тока за счет особенностей конструкции источника (например, уменьшением межэлектродного расстояния) или вследствие применения электролитов с высокой электропроводимостью 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 собой зависимости между напряжением источника тока и временем разряда при $I = \text{const}$.

4) Максимально высокая удельная мощность, т. е. максимально возможное 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.

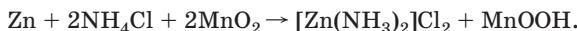
5) Максимально низкий саморазряд. *Саморазрядом* называют потерю емкости источником тока при разомкнутой цепи. Одной из причин саморазряда служит образование на электродах локальных элементов (вследствие присутствия загрязнений в электролите или в материалах электродов, неоднородности последних и др.), 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. Первичные источники тока становятся непригодными после израсходования веществ, из которых они были выполнены.

Наиболее распространенным примером этого типа источников тока может служить элемент Лекланше:



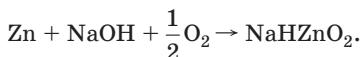
Этот элемент имеет ЭДС 1,5–1,8 В. В раствор NH_4Cl добавляют муку или крахмал и некоторые соли (ZnCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2). Угольный стержень, окруженный смесью MnO_2 с графитом, выполняет роль второго электрода. Токообразующая реакция сводится к процессу



Широко известны воздушно-цинковые элементы (например, элемент «Крона ВЦ»)



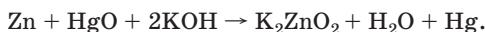
с ЭДС $\approx 1,4$ В и суммарным процессом



Оксидно-ртутные элементы



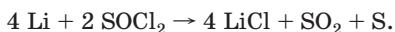
имеют более низкую ЭДС (~1,34 В), чем элементы Лекланше, но обладают большей удельной мощностью, низким саморазрядом, меньшей поляризацией и могут быть изготовлены в виде миниатюрных таблеток. При работе этих элементов происходит реакция



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, в том числе полимерные. 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 более) и высоких удельных энергий. В качестве материала катода применяют углеродные материалы, галогениды, сульфиды, оксиды и другие соединения, склонные к интеркаляции лития по реакциям типа (10.6.3).

Для различных приложений разработаны первичные литиевые источники тока, которые появились в начале 70-х годов XX в. Системы литий/ионы лития имеют высокий отрицательный стандартный потенциал (см. табл. 6.1), а сам литий — низкую атомную массу, благодаря чему его использование обеспечивает экстремально высокие удельные характеристики источников тока. Удельная емкость металлического лития — 3861 $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ — уникальна.

Первичные литиевые источники тока можно подразделить на две группы. К первой группе относятся элементы с жидкими окислителями, выполняющими одновременно роль растворителя (тионилхлорид, сжиженный оксид серы, трифтогид брома и др.):



Такие элементы изготавливают и хранят в «резервной» форме, т. е. без электролита, который добавляется непосредственно перед началом использования источника тока.

Вторую группу составляют элементы с твердыми литий-интеркалируемыми катодными материалами (MnO_2 , CuO , CF_x и др.) и электролитом на основе органических растворителей



суммарный процесс в котором сводится к реакции

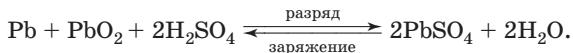


Для функционирования литиевого электрода особое значение имеет наличие на его поверхности защитной пленки, возникающей при контакте с органическими растворителями или с тионилхлоридом.

Аккумуляторами называются такие гальванические элементы, которые допускают многоразовое использование. Токообразующие вещества в аккумуляторах могут регенерироваться при пропускании через аккумулятор постоянного электрического тока от другого источника. Процесс регенерации активных веществ называют *заряжением аккумулятора*. Классическим примером и одним из наиболее распространенных типов аккумуляторов является свинцовый аккумулятор



с электродами из свинца и диоксида свинца и с 25–30 %-м водным раствором серной кислоты в качестве электролита. При генерировании тока и заряжении аккумулятора протекает следующий суммарный процесс:

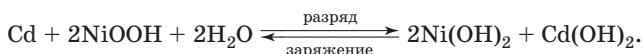
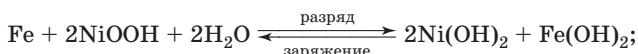


При заряжении аккумулятора этот процесс протекает справа налево. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Это одно из наиболее высоких значений ЭДС для водных растворов. Основные недостатки свинцового аккумулятора — малая удельная емкость (на единицу массы) и сравнительно небольшой срок службы, главным образом из-за постепенной сульфатации электродов (неполного превращения PbSO_4 в Pb и PbO_2 при заряжении аккумулятора).

Значительное распространение имеют также щелочные — железо- или кадмий-никелевые — аккумуляторы



с ЭДС 1,35–1,40 В. Суммарные уравнения электродных процессов в этих аккумуляторах:



Препятствием к широкому использованию кадмия и его соединений является высокая токсичность. Как альтернатива кадмиевым электродам используются металлогидридные электроды, работа которых основана на протекании обратимой интеркаляции водорода [реакции типа (10.6.И)]. Основные группы материалов для металлогидридных электродов — сплавы и интерметаллиды общего состава AB_5 (А — редкоземельный элемент, В — переходный металл) и AB_2 (оба компонента — переходные металлы), например, LaNi_5 и ZrNi_2 .

Особый интерес представляют серебряно-цинковые аккумуляторы как источники тока с высокими удельной мощностью и удельной емкостью. В этих аккумуляторах используются электроды из цинка и оксида (или пероксида) серебра, а электролитом служит водный раствор KOH:



ЭДС этого аккумулятора ~1,85 В. Суммарная реакция в серебряно-цинковом аккумуляторе отвечает уравнению



или



Однако высокая стоимость серебра препятствует широкому практическому применению серебряно-цинковых аккумуляторов.

Разработан никель-цинковый аккумулятор



с ЭДС $\approx 1,7$ В и токообразующим процессом

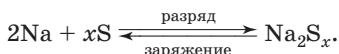


Предпринимаются попытки создания аккумуляторов на основе цинк-воздушных элементов. Такие аккумуляторы обладали бы лучшими характеристиками, чем серебряно-цинковые, и в то же время не содержали бы драгоценных металлов. Одна из основных трудностей при создании цинк-воздушных аккумуляторов заключается в необходимости предотвращения разрушения воздушных электродов во время зарядного процесса.

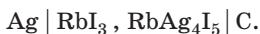
Все большее значение приобретают аккумуляторы с твердыми электролитами разных типов. В качестве примера источника тока с твердым электролитом можно привести натрий-серный аккумулятор. Электролитом в этом аккумуляторе служит мембрана из β -алюмината натрия:



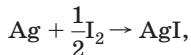
Аккумулятор работает при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и имеет ЭДС более 2 В. Рабочая температура определяется температурой плавления полисульфида натрия. В процессе разряда ионы натрия проходят через твердый электролит, при этом в катодном пространстве образуется Na_2S . После разряда аккумулятор может быть заряжен от внешнего напряжения до такого состояния, чтобы в нем содержался исходный расплав пентасульфида натрия с некоторым количеством элементной 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 .

В конце 80-х — начале 90-х годов ХХ в. начался промышленный выпуск перезаряжаемых литиевых источников тока, которые к настоящему времени получили широкое распространение как портативные источники электрической энергии в видеокамерах, персональных компьютерах, сотовых телефонах, часах, калькуляторах, кардиостимуляторах и др. Начало использование этих источников в космических кораблях и электромобилях. Литиевые аккумуляторы подразделяются на следующие группы: 1) аккумуляторы с металлическим литиевым электродом в жидком растворе электролита; 2) литий-ионные аккумуляторы; 3) литиевые аккумуляторы с твердым полимерным электролитом.

Использование металлического литиевого электрода позволяет достичь наиболее высоких удельных характеристик аккумулятора, но требует решения проблемы циклирования литиевого электрода в аprotонном растворе электролита. При этом возникают серьезные осложнения: образование дендритов катодно осаждаемого лития (при зарядении аккумулятора) и инкапсулирование (потеря электрического контакта между отдельными кристаллами лития и между литием и токоотводом). Последнее связано с протеканием побочных химических процессов, продуктами которых являются диэлектрические фазы (оксиды, гидроксиды, литийорганические соединения), и с низкой механической прочностью электролитических осадков лития. Эти процессы снижают коэффициент использования зарядной емкости и предельное число циклов заряжения — разряда. Не менее серьезной является проблема безопасности аккумуляторов с металлическим литиевым электродом, в частности, из-за так называемого «теплового разгона» — внезапного разогревания источника, нередко сопровождающегося взрывом.

В литий-ионных аккумуляторах в качестве отрицательного электрода используются материалы, способные при зарядении интеркалировать атомы лития. Этим свойством обладают, например, частично графитизированные углеродные материалы, включающие карбеновые кольца C_6 :



При замене металлического лития на соединение внедрения Li_xC_6 равновесный потенциал литиевой системы смещается в сто-

рону более положительных значений всего на 0,2–0,3 В. При разряде протекает реакция, обратная (10.7.Б), — процесс деинтеркаляции. В настоящее время имеются углеродные материалы с довольно высокой емкостью по литию (700 мА · ч/г и более). Предельно достижимое значение стехиометрического коэффициента x в формуле Li_xC_6 , как правило, меньше 1 и зависит от степени графитизации углерода. Оптимальными являются материалы, содержащие малые частицы кристаллического графита (мезофазу) в аморфной углеродной матрице. Существенную роль играет межплоскостное расстояние в графитизированной части материала. Для количественного описания углеродных литий-интеркалируемых систем разрабатываются модели, связывающие интеркаационную емкость с кристаллографическими параметрами матрицы и образующихся фаз внедрения. Перспективными являются, по-видимому, материалы на основе углеродных нанотрубок, в которых внедрение осуществляется при отсутствии слоистой структуры.

Важной характеристикой интеркационных соединений является коэффициент диффузии атомов лития в твердой фазе. В Li_xC_6 он обнаруживает существенно немонотонную зависимость от x и составляет при 60 °С 10^{-11} – 10^{-7} см²/с. Значительные различия коэффициентов диффузии, отвечающих реакции (10.7.Б) и обратному процессу, могут приводить к сильному снижению емкости в последовательных интеркационных циклах.

В качестве положительных электродов в литий-ионных аккумуляторах используют частично литированные оксидные соединения переходных металлов, синтезированные непосредственно или образованные по реакциям типа (10.7.А). Наибольшее распространение получили слоистые оксиды кобальта Li_yCoO_2 , их аналоги с частичным замещением Со на Ni и Ti, оксидные шпинели на основе марганца $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, а также соединения MoS_2 , MnO_2 , NbSe_3 и др. При разряде в этих материалах протекает процесс интеркаляции дополнительных ионов лития, например:



а при зарядении — деинтеркаляция этих избыточных ионов. Таким образом, общая токообразующая реакция в литий-ионном аккумуляторе сводится к перекачке ионов лития через раствор из одной интеркационной системы в другую. Аккумуляторы такого типа в зарубежной литературе получили название «rocking chair cells» («кресло-качалка»).

Механизмы интеркаляции ионов лития и их состояние в твердой фазе являются предметами активных исследований в современной электрохимии твердого тела. Для многих систем, в частности для (10.7.B), установлено, что интеркаляция протекает ступенчато с образованием различных нестехиометрических фаз, и в некоторых интервалах x (y) реализуются фазовые переходы в объеме материала. В связи с изучением этих сложных явлений в литируемых системах получили широкое развитие *in situ* дифракционные методы, что позволило однозначно определить положение атомов интеркалята в кристаллической решетке и выяснить природу фазовых переходов.

На рис. 10.20 приведен пример кривой заряжения (хронопотенциограммы), отвечающей обратимой интеркаляции по двум ступеням реакции (10.7.B) (они отвечают $x < 0,5$ и $x > 0,5$ и различаются типом позиций в решетке шпинели, заполняемых литием). Величина заряда, затрачиваемого на этот процесс, отложена на оси ординат в пересчете на состав твердой фазы $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

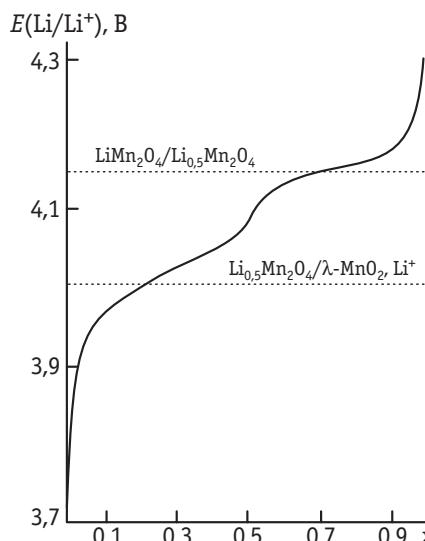


Рис. 10.20. Гальваностатическая кривая заряжения литий-марганцевой шпинели в растворе 1 М LiAsF_6 (растворитель — смесь 1:3 этиленкарбоната и диметилкарбоната). Пунктиром обозначены потенциалы двух равновесий с участием твердых фаз. Площадки потенциала отвечают существованию двух фаз, участвующих в этих равновесиях

На кривой заряжения можно выделить две площадки, отвечающие фазовым переходам. Согласно *in situ* рентгенографическим данным, в области каждой из площадок существуют разные шпинельные фазы, а изменение x отвечает изменению их соотношения. В пределах граничных составов площадок потенциал слабо зависит от состава, поэтому ЭДС литиевого аккумулятора практически не изменяется.

В качестве электролитов в литиевых и литий-ионных аккумуляторах используются растворы солей LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$. Эти соли растворяются в органических эфирах или циклических и ациклических органических карбонатах (этилен- и пропиленкарбонаты, диэтилкарбонат, диметилкар-

бонат, γ -бутиrolактон, тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диэтиксиэтан, диоксан), которые должны быть тщательно осушены. Оптимизация растворов электролитов для литиевых источников также является предметом активных исследований, основная цель которых — минимизировать образование пленок с низкой проводимостью на межфазной границе и обеспечить широкое «окно» устойчивости растворителя.

Использование твердых полимерных электролитов отчасти снимает проблему деградации на границе электрод/электролит и создает возможность разработки тонкослойных конструкций аккумуляторов с высоким отношением площади рабочей поверхности электродов к объему (массе) источника. Такие аккумуляторы имеют повышенные значения удельной мощности и перспективны для использования в электромобилях.

В аккумуляторах с твердым полимерным электролитом в качестве отрицательных электродов применяют как металлический литий, так и угольные литий-ионные электроды. В качестве положительных электродов в основном используются литий-интеркалируемые оксиды ванадия и различные оксидные шпинели. Основной проблемой является подбор твердого электролита. На первых этапах использовали комплекс перхлората лития с полиэтиленоксидом, который, однако, не обеспечивает приемлемых значений электропроводности при температурах ниже 60–70 °С. Свойства этого электролита удается улучшить за счет «пластификации» путем введения раствора литиевой соли в аprotонном растворителе. Вместе с тем, были испытаны и стали применяться другие полимерные материалы (аналоги полиэтиленоксида) в форме комплексов с различными солями лития [$\text{LiSO}_3\text{CF}_2\text{SF}_5$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ и др.], а также загущенные электролиты (жидкие аprotонные растворы с полимерными загустителями — например, поликарбонитрилом, поливинилхлоридом и др.). К той же категории можно отнести системы с инертным неорганическим наполнителем (цеолиты, оксид алюминия, алюминат лития и др.).

Разработку литиевых аккумуляторов можно без преувеличения назвать одним из ярких примеров союза электрохимии с другими разделами материаловедения и химии, позволившего решить сложную научно-техническую задачу.

Отдельный класс источников тока представляют *электрохимические генераторы*. Их особенность состоит в том, что электрохимически активные вещества не закладываются заранее при из-

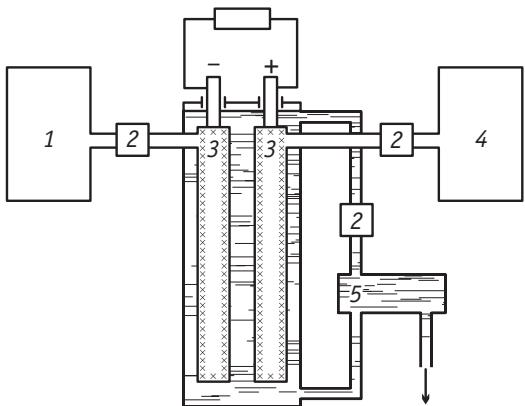


Рис. 10.21. Схема топливного элемента:

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
 2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

готовлении электролов, 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 XIX в., когда предпринимались попытки использования реакций окисления природных видов топлива для прямого получения электрической энергии. Такие устройства назвали *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, этанол, 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 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, а также метанольного топливного элемента с катализатором Pt-Ru.

Устройство топливного элемента иллюстрируется рис. 10.21. 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 электрокатализа. Применение пористых электродов позволяет сосредоточить в небольшом объеме сравнительно большую поверхность для протекания электродных реакций. При подаче газообразного окислителя или восстановителя электрохимические процессы протекают на таких участках по-

ристых 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 и позволяет выбрать оптимальную структуру электрода.

Достаточно высокие характеристики топливных элементов могут быть достигнуты лишь при использовании каталитически активных 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 своей активности под воздействием добавок или случайных примесей; иметь достаточно низкую стоимость и доступность.

Требованиям 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 препятствуют их высокая стоимость и низкая устойчивость к действию каталитических ядов. Такие яды могут не только попадать в системы из окружающей среды, но и образовываться непосредственно в ходе электрокаталитического процесса (самоингибирование). Одним из наиболее типичных каталитических ядов является CO.

Разработка путей эффективного использования платиновых катализаторов происходит по нескольким направлениям, важнейшим из которых является создание эффективных методов диспергирования. Обычно дисперсные металлы используют на различных носителях с электронной проводимостью и развитой поверхностью (например, на углеродных материалах). Резкое увеличение каталитической активности и толерантности к ката-

литическим ядам иногда достигается при использовании много-компонентных катализаторов. Так, на дисперсных платинорутениеевых катализаторах скорость электроокисления метанола оказывается выше на три порядка по сравнению со скоростью процесса на платине или рутении, взятых в отдельности. Механизм этого электрокаталитического процесса на двухкомпонентной поверхности называют *бифункциональным*: он основан на селективной адсорбции двух типов реагирующих частиц (органических и кислородсодержащих) на активных центрах разной природы. При этом оптимальное распределение атомов Pt и Ru вдоль поверхности отвечает максимально возможному числу реакционных пар.

Одновременно продолжается поиск менее дорогих и дефицитных электродных материалов. Например, в щелочных растворах электровосстановление кислорода с достаточно высокой скоростью протекает на серебре и активированном угле, причем активность последнего повышается при введении в него, например, оксидов шпинельного типа (Co_3O_4 , CoAl_2O_4 и др.), а также некоторых органических комплексных металлокомплексов 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 метанольного в щелочной среде может быть использован скелетный никелевый катализатор.

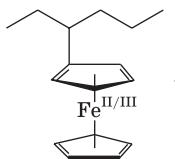
Теоретические исследования в области электрокатализа ставят своей целью установление механизма электрокаталитических процессов и создание теории для предсказания катализической активности.

В электрокаталитических процессах особую роль играет хемосорбция частиц на поверхности электродов. Прочность хемосорбционных связей сильно зависит от материала электрода, что и обуславливает зависимость скоростей электрокаталитических процессов прежде всего от природы катализатора. Скорость и направление этих процессов, в том числе их стереоселективность, можно регулировать также, изменяя потенциал катализатора, pH и состав раствора, природу носителя, на который нанесен катализатор, и другие факторы, среди которых важную роль играют размер частиц и структура катализатора. Электрохимические методы изучения катализаторов позволяют глубже подойти к пониманию природы катализа, на основе этих методов можно осу-

ществлять контроль за практически важными катализитическими процессами.

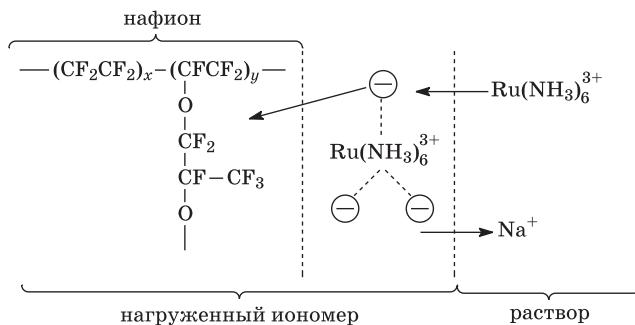
С начала 1980-х годов в электрохимии особое место заняли электросинтезы, исследования и разработка путей практического применения особого вида электродных материалов — *проводящих органических полимеров*. Иногда их называют электроактивными полимерами. Эти материалы можно классифицировать следующим образом: редокс-полимеры (1); нагруженные иономеры (loaded ionomers) (2); электронпроводящие полимеры (3).

Редокс-полимеры (1), например поливинилферроцен



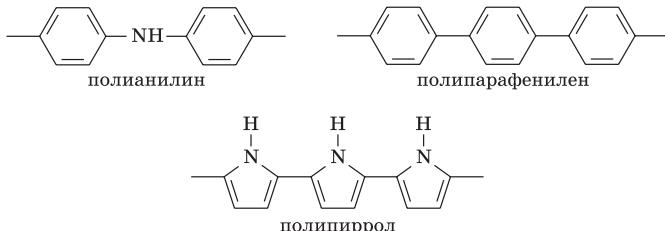
содержат редокс-активные группы, соединенные прочными ковалентными связями с непроводящей полимерной цепью на не слишком больших расстояниях друг от друга. Перенос электронов вдоль цепи осуществляется путем последовательного перескока (hoping) с одной редокс-активной группы на другую.

Иономеры (2) содержат редокс-группы в матрице ионпроводящего полимера, например нафиона:



При погружении такого материала в раствор происходят процессы ионного обмена и транспорта заряженных частиц: ионы из иономера переходят в раствор, а редокс-активные ионы раствора проникают в иономер и электростатически притягиваются к противоположно заряженным фрагментам иономера. Проводимость в ионпроводящих полимерах также возникает благодаря движению электронов по прыжковому механизму.

Электронпроводящие полимеры (3) типа



(другие достаточно подробно изученные соединения этого типа — политиофен и поли-3,4-этилендиокситиофен) содержат систему сопряженных двойных связей и делокализованных электронов. Этим обусловлена их проводимость, зависящая от степени окисления материала. Когда полимер окислен, концентрация электронов в нем достаточно велика и, соответственно, проводимость высока. Электронпроводящие полимеры в таком окисленном состоянии иногда называют органическими или синтетическими металлами. Электронейтральность полимера в окисленном состоянии поддерживается анионами электролита фона, локализующимися вблизи положительно заряженных фрагментов. Проводимость полимеров в восстановленном состоянии существенно снижается, а тип ее изменяется (остаточная протонная проводимость).

Электрохимические методы играют значительную роль в контролируемом синтезе электроактивных полимеров, направленном изменении степени их окисления, а также в количественной характеристике процессов транспорта заряда. Прикладное значение электроактивных полимеров связано с созданием новых материалов для электрокатализа, электрохимической энергетики, электрохромных устройств, защиты от коррозии, сенсорики и т. д.

Нанесение тонких пленок электроактивных полимеров на проводящий носитель можно рассматривать как один из способов модификации поверхности электродов с целью придания ей новых адсорбционных и электроактивных свойств. Путем введения тех или иных молекулярных фрагментов полимерным слоям могут быть целенаправленно приданы определенные функциональные свойства. Полимерные пленки могут быть как двумерными, так и фазовыми (с толщинами до тысяч эффективных монослоев).

Рассмотренные выше электроактивные полимеры на электродах являются перезаряжаемыми системами — их окислитель-

но-восстановительное состояние можно плавно изменять, варьируя потенциал электрода. Процесс перезарядения сопровождается интеркаляцией — деинтеркаляцией ионов электролита фона. Такие же закономерности перезарядения типичны для большого числа неорганических пленок на электродах (нестехиометрические оксиды, твердые комплексные соединения типа берлинской лазури и др. — их перезарядение сопровождается интеркаляцией — деинтеркаляцией ионов гидроксония или других катионов электролита фона). Эта аналогия процессов перезарядения привела к появлению термина «проводящие неорганические полимеры», который не является вполне точным, так как в неорганических пленках обычно отсутствуют фрагменты — аналоги полимерных цепей и транспорт заряда осуществляется в кристаллической решетке материала.

К настоящему времени разработано много других способов модификации поверхности как фазовыми пленками, так и двумерными слоями определенного атомного или молекулярного состава.

Один из общих подходов к модифицированию поверхности основан на явлении хемосорбции, сопровождающей образование адатомных слоев металлов, самоорганизованных слоев молекул, а также супрамолекулярных квазидвумерных систем. Как частный случай хемосорбции можно рассматривать ковалентное связывание молекул модификатора с поверхностью электрода. Двумерные слои могут быть как монослойными, так и субмонослойными, в последнем случае удается сформировать «бифункциональные» поверхности, на которых достигаются высокие скорости ряда электроактивных процессов. Так, при нанесении на поверхность платины субмонослоев адатомов рутения, олова, рения и некоторых других металлов удается резко увеличить скорость электроокисления метанола. Это становится возможным благодаря преимущественной адсорбции органических и кислородсодержащих частиц, участвующих в медленной стадии процесса, на свободных атомах платины и адатомах менее благородного металла соответственно. Другой механизм электроактивного действия субмонослоев, получивший название «эффекта третьего тела» (*third body effect*), имеет большое значение для процессов, осложненных самоингибированием. Например, при окислении многих органических соединений на платине формируются прочно связанные органические адсорбаты, которые не могут быть в мягких условиях окислены до целевого

продукта (CO_2) и играют в реакции отрицательную роль — блокируют часть поверхности и снижают ее долю, доступную для адсорбции менее прочно связанных реакционноспособных частиц. Блокирующие адсорбаты могут образоваться только при условии связывания с несколькими соседними атомами платины. В присутствии модификатора число таких участков резко снижается, и доля ингибитора в адсорбционном слое становится очень малой.

Одно из современных направлений модифицирования поверхности электродов — наноструктурирование, т. е. осаждение функциональных материалов в форме упорядоченных ансамблей из фрагментов определенной геометрии с размерами порядка нанометров. Среди электрохимических технологий таких материалов (часто в данном случае говорят «нанотехнологий») важное место занимает темплейтное (матричное) осаждение. В качестве матриц, упорядочивающих рост осадка, используются различные пористые материалы с размерами пор до 50 нм: упорядоченные оксидные слои на алюминии и кремнии, полимерные мембранны, жидкие кристаллы и др. Использование темплейтных нанотехнологий предполагает последующее удаление матрицы или использование осажденного материала вместе с матрицей, что не всегда оптимально. В ряде случаев наноструктурирования можно достичь, регулируя рост фрагментов осадка растворенными в среде осаждения органическими полимерами или неорганическими полиоксосоединениями (квазитетплейтное осаждение), сняв таким образом указанное ограничение. Темплатирующая добавка должна не только обеспечивать определенные закономерности роста осадка металла, но и стабилизировать образующиеся фрагменты наноструктуры.

Модифицированные электроды широко востребованы как электрохромные и сенсорные материалы, но их основным приложением является электрокатализ. Большую группу электрокаталитических явлений на электродах, модифицированных ферментами, выделяют в особое направление — *биоэлектрокатализ*.

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:

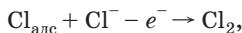
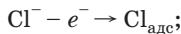
- 1) перенос электрона осуществляют низкомолекулярные переносчики — медиаторы; они окисляются или восстанавливаются на активном центре фермента, а затем подходят к электроду и претерпевают электрохимическое превращение в исходное состояние на его поверхности, которой задан соответствующий потенциал;
- 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 (И. В. Березин, М. Р. Таракевич, С. Д. Варфоломеев и др.).

Явление активации ферментами электродных процессов может быть использовано для разработки так называемых *биотопливных элементов*, в том числе вживляемых (*in vivo*) элементов. В одном из вариантов последних анодная реакция заключается в окислении глюкозы на электродах, активированных глюкозооксидазой, а катодная — в восстановлении кислорода.

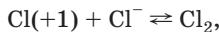
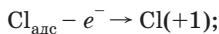
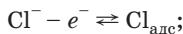
Электрокаталитические явления имеют место не только в топливных элементах, но и во многих процессах *электролитического производства химических продуктов*. Электрохимические производства составляют большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом месте стоит электролитическое получение хлора и щелочей, которое основано на электролизе водного раствора поваренной соли. Хлорный электролиз принадлежит к числу наиболее старых электрохимических производств, начало ему было положено еще в 80-х годах XIX в. 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 гидроксила и молекул воды с образованием кислорода. Материал анода должен

обладать высокой химической стойкостью. В качестве анодов используют магнетит, диоксид марганца, уголь, графит. В настоящее время очень широко используются малоизнашиваемые аноды из титана, покрытого активной массой на основе смеси оксидов рутения и титана. Эти электроды называются *оксидными рутениево-титановыми анодами* — ОРТА. Разрабатываются и другие оксидные многокомпонентные электроды, в том числе не содержащие платиновых металлов.

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 различие этих реакций: в реакции выделения — ионизации водорода участвует легкая частица с существенно квантовым поведением — протон, тогда как в хлорной реакции участвует тяжелая частица — атом хлора. Наиболее детально выделение хлора изучено на платине, графите и ОРТА. Установлено, что на платиновом электроде наиболее вероятным является механизм разряда — электрохимическая десорбция:



причем в зависимости от степени заполнения поверхности атомами хлора θ_{Cl} , величины адсорбции кислорода и ряда других параметров медленными могут быть как первая, так и вторая стадии. 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 в себя следующие стадии:



причем медленной является вторая стадия.

Еще одним широкомасштабным электрохимическим производством является *электролиз воды*. Этот способ 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».

ки» — использования водорода в качестве источника энергии и сырья, не приводящего к загрязнению окружающей среды.

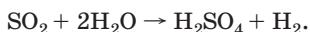
Наряду с этим разрабатываются фотоэлектрохимический и термоэлектрохимические методы получения водорода. В фотоэлектрохимическом методе солнечная энергия преобразуется в химическую энергию водорода и кислорода за счет процесса фотоэлектролиза воды, осуществляемого с использованием полупроводниковых электродов. В первом электрохимическом элементе для фотоэлектролиза воды (А. Фудзишима, К. Хонда) применяли фотоанод из диоксида титана и катод из платины. При освещении на фотоаноде 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 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 электрохимическая реакция, но в разных направлениях. Достоинствами фотоэлектрохимических преобразователей как элементов для фотоэлектролиза, так и элементов регенеративного типа являются простота изготовления и возможность применения поликристаллических полупроводниковых материалов, обладающих только одним типом проводимости.

Среди термоэлектрохимических циклов одним из наиболее перспективных считается 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



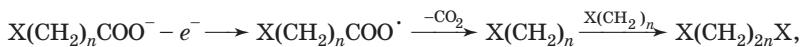
Образующаяся серная кислота снова подвергается разложению и т. д. Благодаря замене прямого электролиза воды на процессы разложения серной кислоты и электроокисления SO_2 расход электрической энергии на получение водорода существенно снижается (до 42 % расхода при обычном электролизе воды).

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 гидродимеров. Описаны реакции электрохимической гидроциклизации, катодного восстановления нитросоединений, нитрилов и других веществ с различными функциональными группами, катодного отщепления галогенидов от галогенорганических соединений. На аноде могут быть окислены разнообразные органические вещества, осуществлены реакции замещения и присоединения, например электрохимическое фторирование

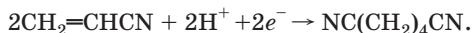


или реакции алcoxилирования, ацетоксилирования и т. п. Окисление карбоновых кислот при высоких анодных потенциалах проходит с образованием свободных радикалов, которые участвуют в реакции карбоксилирования с последующей димеризацией (реакция Кольбе):



где $\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; F; Cl; CH_3COOC ; CN и др.

В промышленности использованы пока лишь немногие процессы электросинтеза органических соединений. Одной из причин служит то, что механизм электродных реакций с участием органических веществ изучен пока недостаточно. В промышленном масштабе реализован, например, процесс электрохимической гидродимеризации акрилонитрила на свинцовом электроде с образованием адиподинитрила (полупродукта синтеза найлона и полиуретановых смол):



Практическое применение находит электросинтез эфира себациновой кислоты



который является ценным пластификатором и исходным продуктом в синтезе полиамидного волокна. Электросинтез широко используется и в получении ряда препаратов медицинского назначения.

Наряду с промышленным большое значение имеет так называемый *специальный электросинтез*, ориентированный на получение соединений и материалов, не образующихся в обычных химических процессах или требующих очень жестких условий (высоких температур и давлений) при химическом синтезе. В первую очередь это относится к получению пероксидных соединений, соединений элементов в необычных степенях окисления, а также твердых многокомпонентных фаз с высокими температурами кристаллизации.

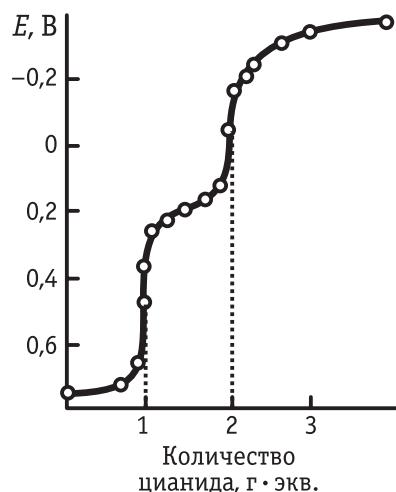
Электрохимические методы анализа широко применяются при проведении контроля за различными производственными процессами и в научных исследованиях. Аналитические возможности методов полярографии, вольтамперометрии, хронопотенциометрии, врачающегося дискового электрода и тонкослойных методов были рассмотрены в главе 8. Ими, однако, далеко не исчерпывается круг методов электроанализа.

На зависимости электропроводности растворов от их состава 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. 10.22). Вблизи точки эквивалентности, отвечающей образованию нерастворимой соли AgCN , концентрация ионов серебра резко убывает, что приводит к практическому скачкообразному 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 второй участок резкого измене-

Рис. 10.22. Кривая потенциометрического титрования раствора соли серебра раствором цианида калия

ния потенциала, отвечающий добавлению еще одного грамм-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.

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 отношение $\Delta E / \Delta V$ максимально.

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 и кулонометрия в потенциостатическом режиме 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 восстановляемых.

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 количества примесей или обнаружения 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.

На основе полярографии развит метод *амперометрического титрования*. Конец титрования фиксируют по падению до нуля предельного диффузионного тока анализируемого вещества в ходе его осаждения, связывания в комплекс и т. п. Если же это вещество электрохимически неактивно, 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.

Электроанализ представляет собой большое самостоятельное направление, выходящее за рамки классической электрохимии. Решающее значение, наряду со способом наложения потенциала (тока) и регистрации сигнала, приобретают конфигурация электрода и способ введения реагента. Современный электроанализ является прикладным направлением, связанным с разработкой

электрохимических аналитических устройств (сенсоров). Круг таких устройств в последние десятилетия существенно расширился, включив в себя большое число биосенсоров (см. главу 6).

К предметам прикладной электрохимии, наряду с рассмотренными выше, относятся еще некоторые разработанные сравнительно недавно типы устройств и процессов. Все большее значение приобретает особый класс зарядаккумулирующих систем — **электрохимических конденсаторов**.

Электрохимическими конденсаторами называют устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические заряд-разрядные процессы, причем форма кривых заряжения и разряда в гальваностатических условиях близка к линейной, т. е. к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов. Электрохимические конденсаторы подразделяют на пленочные (диэлектрические), электролитические и суперконденсаторы. Последние, в свою очередь, подразделяются на двойнослойные конденсаторы, псевдоконденсаторы и гибридные конденсаторы.

Электролитические конденсаторы с электродами на основе алюминиевой фольги и с жидким электролитом известны уже несколько десятков лет. Их недостатки связаны с зависимостью параметров от температуры и со значительными токами утечки. Совершенствование этих конденсаторов состоит в подборе новых электролитов, переходе к твердым электролитам и к более устойчивым электродам на основе Nb, Ta и Ti.

Первый двойнослойный конденсатор был сконструирован в 1957 г. Электрический заряд такого конденсатора определяется емкостью двойного электрического слоя на его электродах. Электроды изготавливают из материалов с высокой удельной поверхностью — активного угля, сажи, графита, углеродной ткани, углеродного аэрогеля. На заряжение таких электродов влияют их пористая структура, степень гидрофильности, присутствие функциональных групп на поверхности частично окисленных углеродных материалов. Электролит должен обладать большим окном потенциалов устойчивости в широком температурном интервале (от -25 до 70°C).

В псевдоконденсаторах электрический заряд накапливается за счет протекания фарадеевских процессов: адсорбции водорода, осаждения металлов. Используются также процессы интеркаляционного типа: окислительно-восстановительные превращения оксидов переходных металлов (например, нестехиометрических

RuO_2 , IrO_2 и различных смесей оксидов), додирование — дедопи-рование проводящих полимеров. Наконец, в гибридных конденсаторах одновременно используются электроды различных типов, например, оксидно-никелевый или диоксидно-рутениевый в сочетании с электродом на углеродной основе.

Разработка суперконденсаторов стимулируется потребностью в перезаряжаемых энергетических устройствах с большей удельной мощностью и более высокой циклируемостью по сравнению с аккумуляторами. Циклируемость суперконденсаторов составляет от нескольких тысяч до нескольких миллионов циклов (для аккумуляторов — обычно сотни циклов).

Особенно важна способность суперконденсаторов обеспечивать высокие мощности в течение коротких промежутков времени. Суперконденсаторы герметичны и работоспособны в очень широком интервале температур. Они могут быть использованы для запуска двигателей внутреннего сгорания и в комбинации с обычными аккумуляторами.

Для применения в дисплеях и для изменения отражающей и поглощающей способности зеркал или стекол разрабатываются *электрохромные системы*. В этих устройствах протекают электродные процессы с обратимым образованием и исчезновением окрашенных соединений, поглощающих в необходимой части спектра. Различают три типа электрохромных устройств: 1) системы, в которых в электрохромном процессе участвуют только компоненты, находящиеся в жидкой фазе; 2) твердотельные системы; 3) комбинированные системы с обратимым переходом компонентов раствора в твердую фазу и наоборот.

Типичным примером системы первого типа является система на основе раствора виологена (V): $\text{MV}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{MV}^+$. Для второго типа систем используются обратимые редокс-переходы в нестехиометрических пленках оксидов, гексацианоферратов, фталоцианинов, проводящих полимеров. Наконец, третий тип электрохромных систем образуют твердые пленки из компонентов раствора, которые могут обратимо разрушаться: $\text{HV}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{HV}^{+*}$; $\text{HV}^{+*} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{HVX}_{\text{tb}}$. Электрохромные системы характеризуются такими параметрами, как контрастность цветового перехода, эффективность окрашивания, время электрохромного перехода, число циклов.

Еще один раздел прикладной электрохимии — *хемотроника*. Это направление включает разработку принципов построения и способов применения электрохимических преобразователей информации (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) электрохинетические преобразователи; 3) преобразователи на основе фазовых переходов на электродах.

Наибольший интерес для преобразования сигналов представляют электрохимические системы, обладающие резкой нелинейностью откликов, 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*).

В последние годы для построения электрохимических преобразователей начали применять твердые электролиты, что позволяет конструировать более миниатюрные и долговечные устройства. 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.). Новый импульс этим исследованиям придает развитие микро- и наноэлектрохимии.

В заключение этого раздела остановимся на роли электрохимии в современной экологии. Можно выделить по крайней мере три крупных направления, по которым электрохимия можетнести 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 и мониторинга чистоты воздушного и водного бассейнов, а также почвенного покрова земли.

Химические источники тока являются примером высокоэкономичных и не загрязняющих среду источников энергии. Использование аккумуляторов и топливных элементов в принципе позволяет решить проблему замены автомобилей с двигателем внутреннего сгорания (они создают примерно одну 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 с одновременным получением таких важных продуктов, 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 образованию ценных органических продуктов — муравьиной и щавелевой кислот, оксикислот, формальдегида, сахаров.

Важное место в очистке сточных вод и водоподготовке занимают такие электрохимические методы, как электрофлотация, электроагуляция, 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 могут быть получены пузырьки малого размера. В методе электроагуляции 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.

ра, а в определенных условиях также и к удалению из него коллоидных частиц.

Электрохимия предоставляет чрезвычайно широкий набор методов контроля за состоянием окружающей среды. 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.

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.

В области теории электролитов в последние десятилетия особое значение приобрели исследования растворов в аprotонных растворителях. Взаимодействие в них ионов электролита с окружающей средой обладает рядом специфических черт, существенно отличных от выявленных для водной среды. Наряду с этим большое внимание привлекают твердые, полимерные и расплавленные электролиты, среди последних особенно интересные перспективы обнаруживают низкотемпературные ионные жидкости.

Наиболее быстро прогрессирующим разделом электрохимии в настоящее время является учение о кинетике и механизме элементарных электрохимических процессов. Развитие квантово-механической теории процессов переноса заряда позволяет рассматривать в рамках единых физических представлений реакции в объеме раствора и на границе фаз, а также в биологических системах. Свообразие 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 зондовых, оптических и других спектроскопических методов, в том числе *in situ*, использованием в качестве электродов граней монокристаллов и других строго охарактеризованных поверхностей.

Эти тенденции все больше превращают электрохимию в междисциплинарную область, тяготеющую к химической физике и физике поверхности, а также к биофизике.

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 электрохи-

мии и методов моделирования высокого уровня. Можно заключить, что происходит формирование нового направления — «вычислительной» электрохимии (computational electrochemistry).

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 и электролитов дают новые импульсы развитию электрохимической теории, способствуя разработке подходов к прогнозированию и оптимизации электрокаталитических, интеркаляционных и других свойств материалов. Это направление, которое можно условно назвать *электрохимическим материаловедением*, способствует укреплению интеграционных тенденций в рамках современной химии, усиливая взаимодействие электрохимии с химией твердого тела и нанохимией. К материаловедческому направлению в электрохимии относятся поиск и оптимизация любых материалов для электрохимических систем, в том числе мембран и конденсированных ионных сред.

Несомненно, важным и быстро прогрессирующим направлением является компьютерное моделирование электрохимических устройств, в первую очередь химических источников тока и электрохимических реакторов.

По прогнозам экспертов, роль электрохимии в производстве и обществе 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 экономичных и экологически чистых технологических процессов, а разработанные электрохимиками методы существенно уменьшат или устранит вред, приносимый коррозией.

Жизнеспособность перечисленных направлений определяется сочетанием их практической значимости и непрерывным ростом уровня осмысливания электрохимических явлений в терминах продвинутых физических моделей и молекулярных расчетов. Та-

кой баланс прикладной и фундаментальной составляющих при все более широкой междисциплинарной востребованности электрохимии позволяет говорить о больших перспективах этой науки. Вполне возможно, что в будущей судьбе электрохимии решающую роль сыграет биоэлектрохимия. Здесь уместно напомнить слова Фарадея: «*Как ни чудесны законы и явления электричества, выявляющиеся нами в мире неорганического или мертвого вещества, интерес, который они представляют, вряд ли может сравниться с тем, что присуще той же силе в соединении с нервной системой и жизнью*».

ЛИТЕРАТУРА

Учебники и учебные пособия

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
3. Глесстон С. Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностранной литературы, 1951.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.
6. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1965.
7. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия: Пер. с чешского. М.: Мир, 1977.
8. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохими. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008.
9. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
10. Практикум по электрохимии / Под ред. Б. Б. Дамаскина. М.: Высшая школа, 1991.
11. Прикладная электрохимия / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. М., Л.: Химия, 1975.
12. Прикладная электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. М.-Л.: Химия, 1974.
13. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.
14. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974.
15. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иоффе З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952.
16. Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б. Б. Дамаскина. М.: Изд-во МГУ, 1985.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N.Y.: Wiley, 2001.
18. Brett Ch.M.A., Brett A.M.O. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford Univ. Press., 1993.

19. *Britz D.* Digital Simulation in Electrochemistry. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1988.
20. *Bockris J.O'M., Reddy A.K.N.* Modern Electrochemistry. 1. Ionics. N.Y.: Plenum Press, 1998.
21. *Bockris J. O'M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M.* Modern Electrochemistry. 2A. Fundamentals of Electrodics. N.Y.: Kluwer/Plenum, 2000.
22. *Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.* Modern Electrochemistry. 2B. Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science. N.Y.: Kluwer/Plenum, 2000.
23. *Fawcett W.R.* Liquids, Solutions and Interfaces. N.Y.: Oxford Univ. Press., 2004.
24. *Goodisman J.* Electrochemistry: Theoretical Foundation. Chichester: Wiley, 1987.
25. *Hamman C.H., Hamnett A., Vielstich W.* Electrochemistry. Weinheim — New-York: Wiley — VCH, 1998.
26. *Koryta J., Dvorzak J., Kavan L.* Principles of Electrochemistry. Chichester: Wiley, 1993.
27. *Oldham K.B., Myland J.C.* Fundamentals of Electrochemical Science. San Diego: Acad. Press. 1994.
28. *Schmickler W.* Interfacial Electrochemistry. Amsterdam: North-Holland, 1990.
29. *Thirsk H.R., Harrison J.A.* A Guide to the Study of Electrode Kinetics. London: Acad. Press, 1972.
30. *Scholz F.* Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications. Springer, 2002.

Монографии и обзоры

1. *Багоцкий В.С., Скундин А.М.* Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
2. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982.
3. *Бродский А.М., Урбах М.И.* Электродинамика границы металл/электролит. М.: Наука, 1989.
4. Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Г.И.Микулина. Л.: Химия. 1968.
5. *Воротынцев М.А., Корнышев А.А.* Электростатика сред с пространственной дисперсией. М. Наука, 1993.
6. *Галлюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
7. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М: Янус-К, 1997.

8. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976.
9. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М.: Наука, 1990.
10. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
11. Грилихес С.Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987.
12. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.-Л.: Наука, 1968.
14. Двойной слой и электродная кинетика: Сб. статей. М.: Наука, 1981.
15. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
16. Измайлова Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
17. Итоги науки. «Электрохимия». Вып. 12–34. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1977–1991.
18. Кинетика сложных электрохимических реакций: Сб. статей. М.: Наука, 1981.
19. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М.: Мир, 1966.
20. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985.
21. Кристалик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
22. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
23. Методы измерения в электрохимии, т.1 и 2 / Под ред. Э. Егеря и А. Залкинда. М.: Мир, 1977
24. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М.-Л.: Химия, 1968.
25. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.
26. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.
27. Оксредметрия / Под ред. Б. П. Никольского и В. В. Пальчевского. М.-Л.: Химия, 1975.
28. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.-Л.: Наука, 1972.

29. Проблемы электрокатализа: Сб. статей / Под ред. В. С. Багоцкого. М.: Наука, 1980.
30. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985.
31. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Издательство, 1963.
32. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Стойнова Б.С., Ёлкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
33. Таракевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.
34. Таракевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука, 1991.
35. Таракевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987.
36. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976.
37. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
38. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.-Л.: Химия, 1967.
39. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М.: Химия, 1985.
40. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
41. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
42. Электрохимия органических соединений / Под ред. М. Байзера. М.: Мир, 1976.
43. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes / Eds. Lipkowski J. and Ross Ph. N. N.-Y.: Wiley-VCH, 1993.
44. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering / Eds. Gerischer H., Tobias C. W., N.-Y.: Intersci., 1961–1990. V. 1–30.
45. Advances in Electrochemical Science and Engineering / Eds. Alkire R. C., Gerischer H., Kolb D. M., Tobias C. W., Wiley-VCH, 1993–2000, vv.1–7.
46. Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects, Steinkopff/Darmstadt und Springer/Berlin, 1998.
47. Bockris J.O'M., Khan S.U.M. Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach. N.-Y.: Plenum Press, 1993.
48. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. Electrochemical Phase Formation and Growth. Cambridge: VCH, 1996.

49. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces / Eds. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G. N.Y.: Marcel Dekker, 2003.
50. Chemistry of Non-Aqueous Solutions, Current Progress / Eds. Mamantov G., Popov A.I. N.-Y.: VCH, 1994.
51. Compton R.G., Laborda E., Ward K.R. Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes. Imperial College Press, London, 2014.
52. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. N.-Y., Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999.
53. Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann / Eds. Pletcher D., Tian Z.-Q., Williams D. Wiley, Chichester, 2014
54. Electroanalytical Chemistry. Series of Advances / Eds. Bard A.J. and Rubinstain I.N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1965–2001. V. 1–24.
55. Electrocatalysis / Eds. Lipkowski J. and Ross Ph.N. N.-Y.: Wiley-VCH, 1998.
56. Electrochemical Dictionary / Eds. Bard A., Inzelt G., Scholz F. Springer, Heidelberg-Dordrecht-London-NY, 2012.
57. Electrochemical Engineering and Energy Storage / Eds. Lapicque E., Storck A., Wragg A.A. N.-Y.: Plenum Press, 1994.
58. Electrochemical Nanotechnology. In-situ Local Probe Techniques at Electrochemical Interfaces / Eds. Lorenz W.J., Plieth W. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
59. Electrochemical Science and Technology of Polymers / Ed. Linford R. G. London: Elsevier, 1987.
60. Electrochemistry of Novel Materials, Frontiers of Electrochemistry / Eds. Lipkowski J., Ross P.N.. N.Y.: VCH, 1994.
61. Environmentally Oriented Electrochemistry / Ed. Sequeira C.A.C. Amsterdam: Elsevier, 1994.
62. Fahidy T.Z. Principles of Electrochemical Reactor Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1985.
63. Fawcett W.R. Liquids, Solutions, and Interfaces. N.Y.: Oxford Univ. Press, 2004.
64. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1997.
65. Glosser D.K.(Jr.) Cyclic Voltammetry. Limitation and Analysis of Reaction Mechanisms. N.Y.: VCH, 1993.
66. Gray F.M. Polymer Electrolytes. Cambridge: Royal. Soc. Chem., 1997.

67. *Gray F.M.* Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. N.-Y.: Wiley-VCH, 1991.
68. Interfacial Electrochemistry — Theory, Experiment and Applications / Ed. Wieckowski A. N.-Y.: Marcel Dekker, 1999.
69. *Kaesche H.* Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 2003
70. *Kaifer A., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. N.-Y.: Wiley-VCH, 1999.
71. *Kordesch K., Simader G.* Fuel Cells and Their Applications. Weinheim: VCH, 1996.
72. *Kuznetsov A.M.* Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. Gordon and Breach, 1995.
73. Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives / Ed. Pistoia G. Amsterdam: Elsevier, 1994.
74. Microelectrodes: Theory and Applications / Eds. Montenegro M.I., Queiros M.A, Daschbach J.L. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1989.
75. *Milchev A.* Electrocristallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. Kluwer, Boston, 2002.
76. Modern Aspects of Electrochemistry / Eds. Bockris J.O.'M. and Conway B. E. London: Butterworths, 1959–1996. V. 1–38, сериальное издание.
77. *Monk P.M.C., Mortimer R.J., Rossinsky D.R.* Electrochromism — Fundamentals and Applications. Weinheim: VCH. 1995.
78. *Noel M., Vasy K.I.* Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry. London: Aspect. 1990.
79. Non-Aqueous Electrochemistry / Ed. Aurbach D. N.-Y.: Marcel Dekker, 1999.
80. *Paunovic M., Schlesinger M.* Fundamentals of Electrochemical Deposition. N.Y.: Wiley, 1991.
81. *Plieth W.* Electrochemistry for Materials Science. Elsevier, Amsterdam, 2008.
82. *Rajeshwar K., Ibanez J.G.* Environmental Electrochemistry — Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. San Diego: Acad. Press, 1997.
83. *Raustrick I.D.* Electrochemistry in Electronics. N.Y.: Park Ridge, 1995.
84. Reference Electrodes / Eds. Inzelt G., Lwenstam A., Scholz F. Springer, Berlin-Heidelberg, 2013.
85. *Scott K.* Electrochemical Processes for Clean Technology. Cambridge: Royal. Soc. Chem., 1995.

86. Solid State Electrochemistry / Ed. P.G. Bruce. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1994.
87. Stefan R.I., van Staden J.F., Aboul-Elin H.Y. Electrochemical Sensors in Bioanalysis. N.-Y., Marcel Dekker, Inc, 2001.
88. Vincent C.A., Scrosati B. Modern Batteries. An Introductory to Electrochemical Power Sources. London: Edward Arnold Ltd, 1997.
89. Welton T. // Chem. Rev., 1999. V. 99. 2071.

Справочники

1. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир, 1980.
2. Латимер В. Окислительные состояния элементов. М.: Издатиплит, 1954.
3. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Том 3. М.-Л.: Химия, 1965.
4. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981.
5. Химические источники тока: Справочник /Под ред. Н.В.Коровина и А.М.Скундина. М.: Изд.-во МЭИ, 2003.
6. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solutions. N.-Y.: Marcel Dekker, 1985.
7. Compton R.G., Sanders G.H.W. Electrode Potentials. Oxford: Oxford Univ. Press., 1996.
8. Handbook of Battery Materials / Ed. Besenhard. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
9. The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials / Antelman M.S. and Harris F.J. N.-Y. — London: Plenum Press, 1982.
10. The Encyclopedia of Electrochemistry of Elements. N.-Y.: Plenum Press, 1976–1998. V. 1–12.
11. Parsons R. Handbook of Electrochemical Constants. London: Sci. Publ., 1959.

Открытые сетевые ресурсы

1. Electrochemistry Encyclopedia:
<http://knowledge.electrochem.org/encycl/>
2. Electrochemistry and related subjects on the Internet:
<http://knowledge.electrochem.org/estir/inet.htm#educ>
3. Справочные данные о свойствах растворителей:
<http://www.stenutz.eu/chem/solv20.php>
4. Eurocurriculum in Electrochemistry:
<http://www.ise-online.org/journals/eurocor.php>

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**бсолютного скачка потенциала проблема 352
Адатом 325, 348
Адиабатические и неадиабатические реакции 558
Адсорбция 298, 348
специфическая 314, 338, 361, 374, 384, 475, 519
Аккумулятор 627, 629
Активность 71, 72, 73, 75, 146
Акустическая спектроскопия 28
Анод 12
Анодная защита 611
Анодное растворение металлов 591, 624
Аррениуса
теория электролитической диссоциации 20, 25, 38, 42, 128, 147
уравнение 472, 514
Аттракционная постоянная 381
- Б**иосенсор 286
Биотопливный элемент 643
Биоэлектрокатализ 288
Биоэлектрохимия 643
Больцмана
распределение 87
уравнение 79, 300, 568, 615
Борна — Бъеррума уравнение 44
Борна формула 44, 111, 171
Брёнстеда
соотношение 173, 480, 482, 513, 516, 539, 546, 549
теория 22, 170, 480
БЭТ метод 329
- В**альдена — Писаржевского правило 138, 184
Вант-Гоффа коэффициент 18, 20, 26, 95
Варбурга импеданс 439
Вектор-полярография 441
Вестона элемент 265
Вина эффект 143, 144
Вольта проблема 352
Вольтамперометрия 324, 326, 442, 455
- Вольта-потенциал 46, 352, 355
Вязкость 156
- Г**альванический элемент 234
Гальванопластика 622
Гальваностегия 622
Гальванотехника 621
Гаммета функция 151
Гейровского — Ильковича уравнение 436
Гельмгольца
внешняя плоскость 362, 369, 375, 378
внутренняя плоскость 362, 375, 377
теория 360
Гендерсона формула 238, 266
Гесса закон 41
Гиббса — Гельмгольца уравнение 44, 233, 235, 511
Гиббса — Дюгема уравнение 95, 299
Гиббса уравнение 299
Гидратация 46, 50, 51, 150, 314
Гитторфа метод 130, 131, 133, 183, 195
Гориучи — Поляни теория 549
Гротгуса модель 16
Грэма — Парсонса теория 376, 379
Грэма теория 362
Гуи — Чапмена теория 361, 406, 488
- Д**аниэля — Якоби элемент 265, 266
Движущейся границы метод 131, 133
Двойной электрический слой 303, 317, 360, 476
эффект дискретности 377
Дебая — Фалькенгагена эффект 143
Дебая — Хюкеля
пределочный закон 85, 93, 96, 104, 147
теория 78, 83, 86, 89, 90, 91, 92, 96, 102, 112, 116, 139, 199, 361
Дебая — Хюкеля — Онзагера уравнение 141

- Д**ебая уравнение 61
 Дефекты кристаллической решетки 197, 209
 Диффузионная кинетика 416, 417
 Диффузионный слой 416, 443, 457
 Диффузия 120, 416
 - конвективная 429, 597
 - неstationарная 422, 434, 438, 461
 - поверхностная 412, 572
 - поток диффузии 118
 - стационарная 419, 423, 460, 499
 Диффузный слой 361
 Диэлектрическая проницаемость 28, 33, 34, 50, 56, 59, 60, 87, 102, 105, 116, 362
- Е**мкость 305
 дифференциальная 313, 317, 365, 395, 401, 407
 диффузного слоя 376, 407
 интегральная 376, 388
 плотного слоя 407
 поляризационная 318, 325, 333
Есина — Маркова эффект 377, 378
- З**амедленного разряда теория 471, 477, 483
 Зародыш новой фазы 613
 Заряд электрода 305
 - полный 325, 332, 386
 - свободный 325, 334, 386
 Зарядовое число 224
 Зондовые методы 343, 345, 458
 Зонная теория полупроводников 405, 566
- И**зоэлектрический сдвиг потенциала 333
Ильковича уравнение 435
 Импеданс 318, 505
 - гетерогенной химической реакции 578
 - гомогенной химической реакции (*Гришера*) 586
 - диффузионный (*Варбурга*) 439, 440, 506, 586
 - стадии переноса заряда 483, 489, 506
 Ингибиторы 610
 Интеркаляция 330, 613
 Ионная ассоциация 27, 32, 59, 67, 96, 102, 151, 189
 Ионная атмосфера 78
 Ионное произведение воды 23, 93
- Ионные жидкости 175
 Ионогены 38
 Ионофоры 38, 283
 Ионы 17, 20, 30, 65
 Исправленная тафелевская зависимость 488, 523, 554
- К**аневского потенциал 360
Караогланова уравнение 449
 Катионный катализ 523
 Катод 12
Кольрауша закон 127, 128, 135, 142, 159
 Комбинированная шкала потенциалов 312
 Конвекция 417
 Кондуктометрия 647
 Константа
 - адсорбционного равновесия 381, 390
 - ассоциации 33, 93, 97, 98, 153, 167
 - гидролиза 24
 - диссоциации 21, 26, 93, 270
 - равновесия 235, 268
 - скорости 162, 164, 165, 167, 460, 473, 476, 481, 488, 538, 553
 - устойчивости 24, 272
 Концептный механизм 557
 Корреляционные функции 35, 36, 106, 107
 Коррозия 603
 - методы защиты 609
 Коэффициент
 - активности 73, 75, 77, 101
 - активированного комплекса 478
 - иона 84
 - средний 73, 74, 84, 86, 88, 89, 94, 103
 - дискретности 378
 - диффузии 120, 122, 123, 138, 147, 181, 201, 205, 417, 466, 468
 - переноса 473, 484, 489, 493, 500, 550, 553, 557, 569
 - трансмиссионный 478, 543, 547
 Кривые заряжения 328
Кулона закон 39, 43
 Кулонометрия 330, 649
- Л**евича — Догонадзе — Кузнецова теория 535, 547, 551, 559
Левича уравнение 430
Леннарда — Джонса потенциал 108, 373

- Лимитирующая стадия 415, 431, 437, 491, 588
Липлмана уравнение 311, 312, 332, 386, 398
 Литиевые источники тока 629
 Локальный элемент 608
Льюиса теория 51
Лэнгмюра изотерма 394, 456
Лютера правило 251, 255
- М**аннинга теория 116
Маркуса теория 534, 552
 Массопереноса стадия 412, 460
 Мембранные 464
 Миграция 120, 416, 422, 430
 поток миграции 119
 Микроэлектрод 422, 457, 462, 620
 Модель
 двух параллельных конденсаторов 363, 392
 «желе» 357, 558
 Молекулярной динамики метод 68, 69, 70, 109, 110, 372
 Монте-Карло метод 69, 108, 109, 110, 372, 403
- Н**ернста — Планка уравнение 422
Нернста — Эйнштейна уравнение 122, 123, 138, 182, 184, 209
Нернста уравнение 228, 233, 239, 249, 256, 310, 331, 418, 430, 451, 455, 492, 574
Никольского уравнение 280
 Нуклеация 617
- О**бразования новой фазы стадия 412, 612
 Обратимая поверхностная работа 308
 Омическое падение потенциала 411, 424, 503
Онзагера — Фуосса уравнение 145
Онзагера уравнение 141, 142
 Оптические методы 29, 31, 335
 ОРТА 644
 Основное уравнение электрокапиллярности 311, 331
Оствальда закон разведения 21, 22
- П**арные корреляционные функции 35, 107
 Пассивность 610
 Пекаровский фактор 56, 62
- Перезарядка поверхности 315, 375
 Перенапряжение 471
 водорода 519, 565
 диффузии 421, 502
 разряда 471, 502
 Перенос заряженных частиц 160
 Переноса заряда стадия 412, 460, 499
 безактивационная 562
 безбарьерная 562
 Перепассивация 610, 611
Планка уравнение 237
 Плотность тока 411, 414, 575
 Поверхностная концентрация 300, 332, 390, 456, 575
 Поверхностной диффузии стадия 412
 Поверхностный избыток 299
 Поверхность истинная 329
 Пограничное натяжение 308, 395, 401, 614
 Подвижность 120, 122, 127, 139, 147
 Подсистема быстрая и медленная 60
 Полизилектролиты 113, 470
 Полупроводник 404, 566
 Поляризационная кривая 412, 467, 483, 484, 486, 496, 497, 500, 526, 576, 602, 606, 615
 Поляризация 411
 Поляризация концентрационная 419, 499, 502
 Полярограмма 433
 Полярографические максимумы 437
 Полярографический метод 433, 501, 650
 Порядок реакции 431, 589, 594
 Потенциал
 абсолютный 359, 360
 внешний 225
 внутренний 225, 479, 512
 диффузионный 122, 124, 131, 236, 262, 424
 ионной атмосферы 81
 Каневского 360
 мембранный 275, 291
 нулевого заряда 301, 320, 335, 353, 355, 385, 407
 нулевого свободного заряда 334
 поверхностный 48, 225, 302, 355, 357, 359, 363
 полуволны 420, 436, 453, 456
 равновесный 605
 стандартный электродный 243, 244, 247, 252, 274
 стационарный 604, 605

- химический 72, 94, 121, 512
 электродный 240, 241
 электрохимический 121, 223, 228,
 358, 512, 530
 Потенциометрия 648
Прандтля слой 430
 Проводящие полимеры 639
 Произведение растворимости 24, 93,
 95, 249, 250
 Протекторная защита 609
 Процесс заряжения
 по Гюнтельбергу 83
 по Дебаю 82
 Пси-прим эффект 476, 488, 499, 517
Пуассона уравнение 79, 86, 105, 465
Пурбе диаграмма 245, 246, 247
- P**работка выхода электрона 46, 529
 Радиальная функция 99
 Радиус
 ионной атмосферы 82, 117, 140
 корреляции 106
 Разведение 21
 Разряд
 безактивационный 515, 562, 564
 безбарьерный 562, 564, 565, 600
 Расплав 175, 187, 401
 Растворители 51, 54, 55, 541
 Редокс-процесс 160
 Релаксационные методы 169, 501
 Релаксационный эффект 139
 Рентгеновские методы 29, 34, 350
 Реорганизация растворителя 533, 546,
 551
 внешнесферная 538, 541
 внутрисферная 538, 542, 551
Робинсона — *Стокса*
 теория 90, 91, 92
 уравнение 145
Рогинского — *Зельдовича* уравнение
 399
- C**амайлова теория 67
 Саморазряд 627
 Саморастворение 604, 605
 Сканирующая тунNELьная микроско-
 пия 343
 Сканирующая электрохимическая
 микроскопия 458
 Смешанного электролита метод 315,
 321, 375
 Сольватация 27
- Сольватированный электрон 153, 164,
 253, 530
 Сопряженные реакции 604
 Среднесферическое приближение 110
 Степень диссоциации 20, 26, 42, 93,
 117, 128
 Стехиометрическое число 491
Стокса — *Эйнштейна* уравнение 138
 Стоксовский радиус 137
 Суперионики 16, 202, 208
 Суперконденсатор 651
- T**афеля уравнение 484, 514, 576
Тёмкина изотерма 328
Тёмкина уравнение 515
 Терм электронный 536, 539, 540, 557
 Термодинамическая теория водородно-
 го электрода 331
 Титрование
 амперометрическое 650
 кулонометрическое 650
 потенциометрическое 648
 Ток
 заряжения 411, 437, 463
 обмена 473, 474, 477, 484, 485, 493,
 500, 503, 504, 506, 531, 569, 575,
 583
 пределный диффузионный 420,
 431, 436, 453, 584
 пределный кинетический 583
 фарадеевский 411, 441, 463
 Толщина реакционного слоя 543
Томсона формула 615
 Топливные элементы 636
- F**арадея законы 13, 183, 418, 649
 Ферментный электрод 287
Ферми — *Дирака* распределение 358,
 569
Ферми уровень 358, 559, 566, 568, 569
Фика законы 120, 419, 465
Фольмера — *Эрдей-Груза* теория 474,
 614
 Фотопотенциал 409
 Фотоэмиссия 342, 530
Франка — *Кондона* принцип 532
Фрумкина — *Дамаскина* теория 388,
 396
Фрумкина — *Петрия* уравнение 521
Фрумкина (ψ_1) поправка 488
Фрумкина изотерма 381, 394, 397
Фуосса уравнение 99, 100, 112

- X**арнеда правило 95
Хемосорбция 373, 399
Хемотроника 652
Химические источники тока 14, 626
Хлорный электролиз 644
Хроноамперометрия 502, 618
Хронопотенциометрия 328, 448
- Ц**виттер-ионы 25
Цепь с переносом 236
- Ч**исло
акцепторное 52, 53, 54, 385
гидратации 59, 65, 150
донорное 52, 53, 54, 385
координационное 65
переноса 128, 134, 135, 139, 144,
182, 184, 195, 269
сольватации 27, 28, 32, 65, 158
- Ш**едловского формула 145
Штерна теория 361
- Э**лектрод 248
водородный 252, 253, 381
вращающийся дисковый 429, 461,
501
вращающийся дисковый с кольцом
432, 597
второго рода 249
газовый 252, 464
идеально неполяризуемый 485
идеально поляризуемый 318, 485
ионселективный 277, 281
каломельный 250
окислительно-восстановительный
251
первого рода 248
полупогруженный 466
пористый 464, 636
ртутно-оксидный 250
ртутный капельный 433
совершенно поляризуемый 324, 331
сравнения 250
стандартный 252
стеклянный 278
третьего рода 250
ферментный 287
хлорсеребряный 250
- Электродвижущая сила (ЭДС) 93, 231,
240, 257, 261, 266, 268, 354, 411,
511, 626
Электрокапиллярная кривая 309
Электрокапиллярные явления 308, 331
Электрокаталит 636
Электрокристаллизация 612, 616
Электролиз 14, 119, 621, 644, 646
Электролит 18, 17
амфотерный 25
жидкий 38
полимерный 113
твердый (ТЭ) 113, 192, 193, 208, 210
Электролитическое рафинирование 621
Электронейтральности условие 303,
307, 312
Электронного равновесия концепция
253
Электронное перекрывание 11
Электроотражения метод 337
Электропроводность 124, 128, 134,
135, 138, 139, 141, 144, 148, 151,
153, 175, 177, 188, 195, 200, 202,
469
Электрострикция 46
Электрофоретический эффект
139, 159
Электрохимическая десорбция 564
Электрохимическая размерная обра-
ботка 612
Электрохимическая свободная энергия
Гиббса 224
Электрохимическая цепь 13, 131, 228,
236, 259, 351, 411
Электрохимические источники тока
626
Электрохромизм 652
Энергия
активации 463, 472, 475, 478, 514,
538, 546, 557, 564
гидратации 38, 44, 45
реорганизации 537
сольватации 42, 46, 47, 225
Эффект
Вина 143
Дебая — Фалькенгагена 143
дискретности зарядов 377
- Я**дерный магнитный резонанс 31, 37,
67, 98, 116, 179, 284, 548