





КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ
конкурса рукописей учебников
по направлениям подготовки в МЭИ
2024/2025 гг.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

А.М. Скундин
Т.Л. Кулова
О.Ю. Григорьева

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Учебник

по курсам «Теоретическая электрохимия»,
«Специальные вопросы электрохимии» и
«Технология производства химических источников тока»
для студентов и аспирантов, обучающихся по направлению
«Теплоэнергетика и теплотехника»

Москва
Издательство МЭИ
2026

УДК 54
ББК 24.57
С 46

Подготовлено на кафедре химии и электрохимической энергетики

Рецензенты: В.А. Гринберг, докт. хим. наук;
Н.В. Кулешов, докт. техн. наук, проф.

Скундин А.М.

С 46 Теоретическая электрохимия: учебник / А.М. Скундин, Т.Л. Кулова,
О.Ю. Григорьева. – М.: Издательство МЭИ, 2026. – 356 с.

ISBN 978-5-7046-3373-0

В учебнике рассмотрены основы теоретической электрохимии, приведены сведения о её роли в современном мире. Изложены ключевые понятия и постулаты электрохимии, свойства электролитов, строение границы раздела электрода с электролитом, термодинамические соотношения в электрохимических процессах, кинетика электродных процессов, электрохимическая природа коррозии и пассивности.

Учебник предназначен для студентов третьего курса бакалавриата, второго курса магистратуры и аспирантов, обучающихся по направлению «Теплоэнергетика и теплотехника», специализирующихся на проблемах химических источников тока и водородной энергетики.

**УДК 54
ББК 24.57**

ISBN 978-5-7046-3373-0

© А.М. Скундин, Т.Л. Кулова,
О.Ю. Григорьева, 2026
© Национальный исследовательский
университет «МЭИ», 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. ПРЕДМЕТ И СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ.....	12
1.1. Определение и основное содержание электрохимии...	12
1.2. Теоретическая и прикладная электрохимия. Значение электрохимии для науки и производства....	13
1.3. Ранняя история электрохимии.....	17
1.4. Основные понятия электрохимии.....	35
1.4.1. Отличие электрохимических процессов от других химических реакций.....	35
1.4.2. Электрохимическая терминология. Химические источники тока. Электролиз.....	37
1.5. Законы Фарадея.....	41
1.6. Кулонометрия.....	44
2. ЭЛЕКТРОЛИТЫ.....	49
2.1. Определение и классификация электролитов.....	49
2.2. Особые свойства растворов.....	50
2.3. Теория электролитической диссоциации.....	56
2.4. Сильные и слабые электролиты. Сольватация.....	64
2.5. Понятие активности. Теория Дебая и Гюккеля.....	74
2.6. Электропроводность и числа переноса.....	85
2.7. Неводные электролиты. Расплавленные электролиты. Твёрдые электролиты. Полимерные электролиты.....	107
2.7.1. Неводные электролиты.....	107
2.7.2. Расплавленные электролиты.....	112
2.7.3. Твёрдые электролиты.....	117
2.7.4. Полимерные электролиты.....	124
3. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ.....	143
3.1. Строение межфазных границ и возникновение межфазного потенциала.....	143

3.2. Правильно разомкнутые электрохимические цепи. Закон Вольты.....	146
3.3. Гальвани-потенциалы и Вольты-потенциалы.....	148
3.4. Электродный потенциал в электрохимии. Электроды сравнения.....	149
3.5. Первый закон термодинамики в электрохимии. Уравнение Нернста.....	155
3.6. Электроды первого и второго рода.....	162
3.7. Правило Лютера.....	169
3.8. Диаграммы Пурбэ.....	170
3.9. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал. Ион-селективные электроды.....	174
3.10. Физические цепи.....	184
3.11. Второй закон термодинамики в электрохимии.....	187
3.12. Двойной электрический слой. Термодинамика адсорбции.....	190
3.13. Электрокапиллярность.....	194
3.14. Потенциалы нулевого заряда.....	204
3.15. Ёмкость двойного электрического слоя.....	208
3.16. Модели двойного электрического слоя.....	221
3.17. Двойной электрический слой на металлах платиновой группы.....	228
3.18. Изотермы адсорбции.....	240
3.19. Двойной электрический слой на полупроводниках...	243
3.20. Проблема Вольты в электрохимии.....	245
4. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	250
4.1. Общая характеристика электрохимической кинетики. Общность и специфичность электрохимических процессов.....	250
4.2. Поляризационные кривые. Стационарные и неста- ционарные электродные процессы.....	254
4.3. Виды поляризации.....	259
4.4. Гладкие, шероховатые и пористые электроды. Системы с распределёнными параметрами.....	264
4.5. Простые и сложные реакции.....	268

4.6. Диффузионная кинетика. Стационарная диффузия.....	274
4.7. Вращающийся дисковый электрод.....	281
4.8. Нестационарная диффузия. Релаксационные методы (потенциостатический, гальваностатический, потенциодинамический, импедансный).....	289
4.9. Классическая полярография.....	303
4.10. Теория замедленного разряда.....	310
4.11. Влияние двойного слоя на кинетику электродного процесса.....	322
4.12. Кинетика электродных процессов с образованием новой фазы.....	325
4.13. Электрохимическая теория коррозии. Пассивность.....	330
4.14. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии.....	340
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ.....	348
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	350
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	351

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебный курс «Теоретическая электрохимия» является необходимым фундаментом для подготовки специалистов по электрохимической энергетике. В учебной программе НИУ «МЭИ» он завершает общетеоретическую подготовку и одновременно является первым специализированным курсом, который, в частности, важен для освоения материала по курсам «Специальные вопросы электрохимии», «Технология производства химических источников тока», «Водородная и электрохимическая энергетика», «Теоретические основы химических источников тока», «Энергосберегающая автономная энергетика».

Настоящее учебное издание соответствует рабочей программе курса, но в то же время значительно его расширяет. Именно поэтому учебник будет полезен и аспирантам, специализирующимся на проблемах электрохимической энергетике, и научным сотрудникам, и инженерам.

Учебник адаптирован для использования в нехимическом вузе. Поэтому, несмотря на достаточную полноту охвата материала, в него не включены многие вопросы, требующие углубленных знаний, в частности, не излагаются подробности математического аппарата при выводе уравнений теории сильных электролитов, уравнений нестационарной диффузии, не рассматриваются спектроскопические методы исследования строения растворов электролитов, корреляционные подходы к сравнению свойств растворителей, квантово-механические подходы к теории элементарного акта, проблемы биоэлектрохимии и многие другие вопросы, входящие в курсы химических факультетов классических университетов.

Учебник состоит из четырёх разделов, каждый из которых заканчивается вопросами для самоконтроля. Эти вопросы в значительной степени дополняют материал, используемый в практических работах при аудиторных занятиях 3 курса НИУ «МЭИ»

Авторы учебного пособия – профессора и преподаватели кафедры химии и электрохимической энергетике НИУ «МЭИ».

ВВЕДЕНИЕ

Роль электрохимии в современном мире

Человеческая цивилизация существует около 6 тысяч лет¹, и только в последние два столетия люди пользуются электричеством, без которого сейчас невозможно представить нашу жизнь. Возникновением эры электричества человечество обязано науке «электрохимия», которая появилась в связи с изобретением первого стабильного и надёжного химического источника тока – вольтова столба. Несомненно, электрохимия как наука опирается на две важнейшие области естествознания – химию и науку об электричестве, но если химия как наука существует с глубокой древности², то учение об электричестве возникло именно из достижений электрохимии. С использованием первых (и единственных на то время) химических источников тока были изучены характеристики электрического тока и заложены основы электродинамики и электромагнетизма. Были сформулированы законы Ампера (взаимодействие проводников при прохождении тока) и Ома (связь тока и напряжения в электрической цепи), были открыты явления электромагнитной индукции (Фарадей) и выделения тепла при прохождении электрического тока (Джоуль). История электрохимии, которая начинается с 1800 г., коротка по меркам истории цивилизации, но она насыщена, интересна и полна драматизма.

Современная электрохимия – это естественная и одновременно точная наука, связывающая химические, поверхностные и электрические свойства различных систем. Электрохимия неразрывно связана с многими другими научными дисциплинами в области физики, техники, биологии. Электрохимические реакции составляют основу множества промышленных технологий (включая

¹ Обычно считается, что древнейшая цивилизация возникла в шумерской Месопотамии примерно за 4000 лет до новой эры, когда появилась письменность и образовались города.

² Возникновение алхимии как «праматери современной химии» относят к IV–III вв. до новой эры. Химия как строгая наука сформировалась в XVI–XVII вв.

такие многотоннажные производства, как получение алюминия), методов анализа и контроля и т.д. Электрохимическую природу имеют процессы коррозии и распространения нервных импульсов. Слегка перефразируя известное изречение М.В. Ломоносова из его «Слова о пользе химии», можно утверждать: «Широко распространяет электрохимия руки свои в дела человеческие, слушатели! Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся – везде обращаются перед очами нашими успехи её прилежания».

Этимологически термин «электрохимия» как будто связывает химические процессы с электрическими явлениями. Но любая химическая реакция (хотя бы горение дров в камине) так или иначе связана с перегруппировкой заряженных частиц – электронов и атомных ядер, и в этом отношении химические и электрические процессы неразделимы. Предмет науки «электрохимия», однако, ограничен определёнными рамками, электрохимические и чисто химические процессы принципиально различаются, и это различие подробно рассматривается в первом разделе настоящего курса. Электрохимические процессы сопровождаются протеканием электрического тока, и здесь очень важно, что для электрохимических процессов обязательно наличие разного типа проводников: проводников первого рода, в которых носителями заряда являются электроны,³ и проводников второго рода, в которых ток переносится ионами.

Настоящий курс теоретической электрохимии состоит из четырёх разделов. В первом разделе рассматриваются, собственно, предмет и содержание электрохимии, обосновывается определение электрохимии как научной дисциплины, подробно описывается значение теоретической электрохимии для разных разделов науки и производства, очерчиваются основные положения прикладной электрохимии. Кроме того, сюда включены основные положения истории электрохимии и электрохимической терминологии, а также рассмотрены законы Фарадея как электрохимическое выражение законов сохранения вещества и предсказание электрона (и вычисление его заряда).

³ Даже в материалах с так называемой дырочной проводимостью материальными частицами, переносящими заряд, являются электроны.

Второй раздел посвящён свойствам электролитов, т.е. материалов с ионной проводимостью.

В третьем разделе рассматриваются электрохимические системы в равновесии. Здесь даётся представление о термодинамике электрохимических систем, а также о строении и свойствах двойного электрического слоя на границе проводников первого и второго рода. Именно в пределах двойного электрического слоя происходят электрохимические процессы.

Наконец, четвёртый раздел посвящён кинетике электродных процессов, т.е. учению об их скорости, и содержит данные о коррозии металлов и пассивности, имеющих электрохимическую природу.

Обычно теоретическая электрохимия довольствуется более простым математическим аппаратом, чем многие другие точные науки. Однако и этот «относительно простой» математический аппарат может оказаться довольно сложным для студентов. Авторы настоящего пособия старались избегать слишком сложных математических выкладок, иногда в ущерб строгости изложения, но с целью ясного понимания физической сущности электрохимических явлений.

Электрохимия, как и химия вообще, – наука экспериментальная. Её развитие в значительной мере определяется развитием довольно изощрённых приборов и методов электрохимического эксперимента. В то же время исследования в области теоретической электрохимии очень широко используют различные методы физико-химического исследования, не связанные непосредственно с электрохимией, например: различные виды микроскопии, различные дифракционные методы анализа, спектроскопические исследования и многое другое.

1. ПРЕДМЕТ И СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1.1. Определение и основное содержание электрохимии

В различных учебниках, справочниках, пособиях и иных изданиях можно найти разные определения термина «электрохимия», каждое из которых может быть предметом дискуссий. В рамках настоящего курса будем придерживаться следующего определения: «электрохимия – это раздел химии, который изучает процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов и ионов), а также физико-химические свойства ионных систем».

Часто используется практически эквивалентное определение: «электрохимия – это раздел химии, который изучает процессы взаимного превращения химической и электрической энергии, а также свойства электролитов». Сопоставление этих двух определений показывает, что электролиты – это ионные системы, а превращение химической энергии в электрическую (или обратный процесс) происходит на границе раздела фаз с неизменным участием электронов и ионов.

По сути, здесь уже выражены особенности электрохимических процессов, подробному описанию которых и посвящен настоящий учебник.

Таким образом, современная теоретическая электрохимия детально изучает свойства электролитов, строение границ раздела фаз с разным типом проводимости, механизм и кинетику процессов взаимного превращения химической и электрической энергии. При изучении электролитов основное внимание уделяется тем свойствам, которые важны для электрохимических процессов, а именно электропроводности, коэффициентам активности и т.п.

Точно так же строение межфазных границ рассматривается с учетом возможного протекания электрохимических реакций, т.е. процессов переноса заряда через эти границы.

1.2. Теоретическая и прикладная электрохимия. Значение электрохимии для науки и производства

Успехи теоретической электрохимии способствовали прогрессу в различных областях науки, прежде всего, науки о веществе. Теория электролитической диссоциации позволила по-новому описать ионные системы и создать современную неорганическую и аналитическую химию. Открытие законов Фарадея в 1834 г. позволяет с высокой точностью вычислить заряд электрона (отношение константы Фарадея к числу Авогадро), т.е. задолго до работ Р. Милликена (Robert Andrews Millikan). Более того, на основании анализа электрохимических процессов М. Фарадей (Michael Faraday) ещё в 1839 г., т.е. за два года до чёткой формулировки Р. Майером (Julius Robert von Mayer) закона сохранения энергии, писал о невозможности возникновения какого-либо вида энергии из ничего, а только о превращениях одного вида энергии в другой.

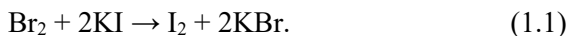
Отмеченные выше общие закономерности и явления, описываемые теоретической электрохимией, являются основой многих практических приложений, составляющих так называемую прикладную электрохимию. Как было сказано во введении, прикладная электрохимия охватывает разнообразные области человеческой деятельности. Конечно, главная заслуга электрохимии – это открытие эры электричества. В первой половине XIX в. единственными источниками электрического тока были гальванические элементы. Именно с их помощью были открыты закономерности электродинамики и созданы устройства для превращения механической энергии в электрическую – динамомашин. С созданием таких электрогенераторов возникла современная сетевая энергетика, включающая крупные единичные электростанции и распределительные электросети, доставляющие электроэнергию до стационарных потребителей. На электростанциях происходит выработка электроэнергии из механической энергии, которая, в свою очередь, получается или из природных источников (гидроэлектростанции, ветровые либо приливные), или в результате преобразования тепловой энергии в механическую на атомных и тепловых электростанциях. В последнем случае тепловая энергия получается за счёт химической энергии сгорания топлива.

Появление сетевой (стационарной или большой) энергетики привело к значительному снижению, но не к полному элиминированию значения химических источников тока. Химические источники тока остались основой так называемой автономной (или малой) энергетики, значение которой особенно возросло в XX в. в связи с развитием автотранспорта и радиосвязи. Действительно, в любом современном автомобиле с двигателем внутреннего сгорания имеется батарея стартерных аккумуляторов, а парк автомобилей составлял миллиард единиц в 2010 г. и по прогнозам увеличится до 2 миллиардов к 2035 г.

С начала XXI в. бурно развивается производство электромобилей и электробусов, что резко увеличивает распространение электрических аккумуляторов. Одновременно развивается так называемая портативная электроника, включая мобильную связь, питание которой обеспечивается также химическими источниками тока. В последнее время огромное внимание уделяется так называемой альтернативной энергетике, в которой не используется ископаемое топливо. Основные источники альтернативной энергетики – это солнечная и ветровая, а также приливная энергии. Во всех случаях график (суточный, годовой) выработки солнечной и ветровой энергии не предсказуем и не совпадает с графиком потребления энергии. Это обстоятельство заставляет использовать гигантские накопители электроэнергии, из которых наиболее эффективными являются электрохимические устройства – аккумуляторы и системы «электролизёр–топливный элемент». Этот список можно продолжать, но в любом случае ясно, что суммарная ёмкость автономных источников тока огромна. Производство химических источников тока (аккумуляторов, топливных элементов, первичных, в том числе резервных, элементов, суперконденсаторов) представляет важнейшую отрасль электрохимических производств.

Другая важная отрасль прикладной электрохимии – это производство различных материалов, в первую очередь окислителей и восстановителей. Из школьного курса химии известно, что при обычных химических превращениях более сильные окислители вытесняют из соединений более слабые окислители.

Например, воздействуя бромом как более сильным окислителем на иодид калия, можно получить элементарный иод:



Аналогичным образом хлор вытесняет бром и иод, а фтор вытесняет хлор, бром и иод. Но вот самый сильный окислитель – фтор – невозможно получить простой химической реакцией, его получают только электролизом расплава кислого фторида калия. В 1906 г. Нобелевская премия по химии была присуждена французскому химику Анри Муассану (Ferdinand Frederic Henri Moissan) (рис. 1.1) за разработку метода электролитического получения фтора.

Сильнейшие восстановители – щелочные металлы литий, натрий, калий, рубидий и цезий также получают электролизом расплавов.

В ряде случаев электрохимический метод производства материалов оказывается экономически более целесообразным, чем чисто химический синтез. Именно на этом основано крупнотоннажное производство хлора⁴. Электролитически получают такие металлы, как алюминий, титан, магний, кальций, цирконий. Кроме указанных элементов методами электрохимического синтеза производят многие важные соединения, прежде всего, кислородные соединения хлора (гипохлориты, хлораты, перхлораты, хлорную кислоту), а также перманганат калия, диоксид марганца, адипонитрил и др. Электролизом воды получают наиболее чистые водород и кислород, кроме того, именно электролиз используется для разделения изотопов водорода и производства тяжелой воды.



Рис. 1.1. А. Муассан
(1852–1907)

⁴ Например, на предприятии АО «Саянскхимпласт» реализован мембранный электролиз NaCl, позволяющий одновременно с хлором получать водород и каустик (NaOH), и в 2020 г. на этом предприятии была получена 5-миллионная тонна каустика.

Электроосаждение металлов из водных растворов является основой таких технологий, как гидроэлектрометаллургия (извлечение металлов из руд с помощью электролиза), электрорафинирование (глубокая очистка металлов) и гальванотехника (нанесение защитно-декоративных покрытий). Общий объём гидроэлектрометаллургического производства металлов ничтожен по сравнению с традиционным пирометаллургическим, но всё же такой метод в некоторых случаях играет заметную роль в производстве меди, цинка, никеля, марганца, кадмия, хрома, олова и других металлов⁵. Напротив, электрорафинирование – необычайно крупнотоннажное производство.

Например, электрорафинированию подвергают практически всю электротехническую медь (идушую на изготовление проводов), поскольку наличие даже малых примесей приводит к заметному росту удельного сопротивления меди и соответствующему росту омических потерь при электропередаче. Наконец, гальванический участок можно найти на любом машиностроительном предприятии, что свидетельствует о гигантском масштабе гальванического производства. Специальным, но очень важным технологическим процессом является электрохимическое производство металлических порошков. Технологией, близкой к гальванотехнике, является электрохимическая размерная обработка. Она применяется в основном к сверхтвёрдым металлам, когда механическая обработка проблематична, особенно, если речь идёт об образовании узких щелей, каналов и т.п.

Уже в первые годы существования электрохимии стало ясно, что коррозия металлов имеет электрохимическую природу. Изучение процессов коррозии позволило разработать различные способы борьбы с ней, причём некоторые из этих способов сами по себе являются электрохимическими, например: нанесение гальванических защитных покрытий, анодная защита и др.

⁵ Например, на комбинате «Североникель» (в составе Кольской ГМК), г. Мончегорск, в 2018 г. произведено 147 000 тонн катодного никеля. При этом вместо ванн с растворимыми никелевыми анодами (технология считается устаревшей и трудоемкой, поскольку после каждой загрузки ванны приходится разбирать и чистить) в новых резервуарах при получении электролитного никеля используют нерастворимые аноды, срок эксплуатации которых составляет около пяти лет.

Электрохимические процессы лежат в основе очень точных и чувствительных методов анализа. В частности, полярографический анализ позволяет в одном эксперименте получить данные о качественном и количественном составе многокомпонентных растворов, а именно растворов неорганических солей, что оказалось очень удобным в геологии. На электрохимических принципах построены многие сенсоры газовых и жидких сред.

Электрохимические технологии широко используются в процессах очистки природных и сточных вод. Но это не единственный пример экологической направленности электрохимических технологий. В общем, упомянутые выше электрохимические процессы получения и рафинирования различных металлов и других веществ более приемлемы с экологической точки зрения, чем промышленные химические или металлургические процессы, используемые для получения тех же веществ. Как правило, электрохимические процессы протекают при более низкой температуре и дают значительно меньшее количество побочных продуктов. Большая часть образующихся побочных продуктов (водород, кислород) экологически безвредны. Целевые продукты электрохимических производств, как правило, не требуют дополнительной очистки, в процессе которой могут образовываться экологически вредные выбросы.

С экологической точки зрения необычайно важно создание электрохимических накопителей энергии, абсолютно необходимых для функционирования так называемой возобновляемой энергетики (солнечной, ветровой, приливной и т.п.), когда график энергопотребления не совпадает с графиком производства энергии. Таким образом электрохимические технологии способствуют развитию «зелёной энергетики» и снижению «углеродного следа».

1.3. Ранняя история электрохимии

Хотя сознательное использование электрической энергии началось только в XIX в., с электрическими явлениями человек столкнулся ещё в глубокой древности. Один из ярких примеров – это электризация трением, приводящая к образованию статического электричества. Люди замечали, что если потереть кусочек

янтаря о шерстяную или шёлковую ткань, то он приобретает способность притягивать к себе лёгкие предметы – пушинки, волосы, сухие листья, соломинки и т.п. Янтарь на древнегреческом языке – ἤλεκτρον (электрон), что легло в основу современной терминологии⁶. Конечно, вместо янтаря можно было использовать и другие диэлектрики (алмаз, сапфир, сера, сургуч), но янтарь оставался самым распространённым, пока на смену забаве с электризацией в середине XVIII в. не были созданы лабораторные приборы – электрофорные машины⁷ и лейденские банки (конденсаторы), способные создавать и накапливать значительные статические заряды.

Другой источник электричества, известный с древности, – это электрические рыбы (электрические скаты, электрический угорь, электрические сомы, гимнархи и морские звездочёты). В теле электрической рыбы имеются своеобразные биоэлектрохимические источники тока, способные производить импульсы напряжения от единиц до сотен вольт.

С глубочайшей древности люди наблюдали такое явление как молния, и только в XVIII в. электрическая природа молнии была доказана в основном трудами Б. Франклина (Benjamin Franklin). Б. Франклин показал, что атмосферная молния ничем не отличается от искры, получаемой с помощью электрофорной машины.

Важно отметить, что изменения в воздухе, происходящие во время грозы (в частности, накопление озона), представляют древнейшие электрохимические явления, наблюдавшиеся людьми. Правда, эти явления относятся к газовой электрохимии – специфическому разделу, который не рассматривается в настоящем учебном издании, но имеет определённое значение для развития науки. Впервые явления газовой электрохимии (не используя, разумеется, этого термина) серьёзно изучал Дж. Пристли (Joseph Priestley). Он пропускал искры от электрофорной машины через воздух, находящийся в запаянной пробирке над слоем воды, и обнаружил, что

⁶ В XVI в. английский физик У. Гильберт (William Gilbert) ввёл термин «электричество».

⁷ Первый прототип электрофорной машины был создан О. фон Герике (Otto von Guericke) ещё в 1660 г.

объём воздуха при этом уменьшается, а вода подкисляется. Пристли правильно объяснил эти факты тем, что под влиянием электрического разряда происходило взаимодействие кислорода и азота с образованием оксидов азота, которые затем растворялись в воде. Позже эксперименты такого же типа, но гораздо более основательные провёл другой исследователь, Г. Кавендиш (Henry Cavendish). Он пропускал искры над водой в течение двух месяцев (!) и накопил значительные количества смеси азотной и азотистой кислот. Д. Беккария (Giovanni Battista Beccaria) обнаружил, что под воздействием электрических искр карбонат свинца (свинцовые белила) и оксиды олова разлагаются с выделением соответствующих металлов. Он же пропускал электрические искры через воду и обнаружил выделение газов, которые он не идентифицировал (скорее всего, это были водород и кислород с парами воды). Д. Уолтайр (John Warltire) обнаружил обратный эффект – образование водяного тумана при пропускании электрических искр через смесь водорода с воздухом.

По-настоящему систематические и целенаправленные электрохимические исследования начались после открытий Луиджи Гальвани (Luigi Galvani) (рис. 1.2а) и Алессандро Вольты (Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Gerolamo Umberto Volta) (рис. 1.2б) в конце XVIII в., именно эти исследования заложили основы электрохимии как науки. Л. Гальвани работал в старейшем в мире Болонском университете на кафедре анатомии. В 80-е гг. XVIII в. он занимался изучением влияния электричества на чувствительность нервов и сокращение мускулов.



Рис. 1.2а. Л. Гальвани
(1737–1798)



Рис. 1.2б. А. Вольты
(1745–1827)

Не удивительно, что в его лаборатории можно было увидеть электрофорную машину, лейденские банки, различные проводники. А основным объектом исследования, модным в те времена, были лапки лягушки (рис. 1.3).

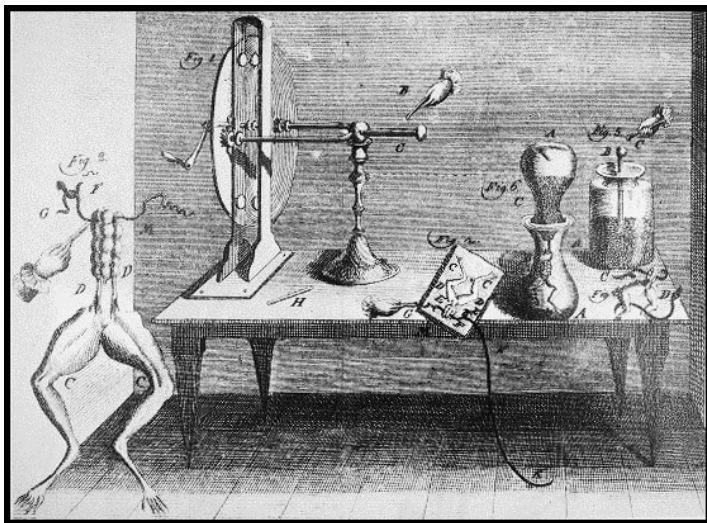


Рис. 1.3. Приборное оснащение лаборатории Л. Гальвани

Однажды ассистент Гальвани заметил, что, если прикоснуться скальпелем к лапке лягушки в тот момент, когда сам Гальвани получал разряд на электрофорной машине, лапка немедленно дёрнется. Говоря современным языком, лапка оказалась очень чувствительным датчиком электромагнитного излучения. Гальвани таких слов, конечно, не знал. Но он не знал также, что аналогичные опыты уже проводили другие исследователи за много десятков лет до этого, правда, не сделав из результатов таких опытов никаких научных выводов.

Гальвани признался, что загорелся страстным желанием разгадать природу наблюдаемого явления. Он на все лады изменял условия опыта и заметил, в частности, что сильнейшие и многократные сокращения происходят и при грозе во время вспышки молнии. Таким образом, Гальвани изготовил по сути такой же грозоотметчик, о котором через 100 с лишним лет докладывал А.С. Попов. Открытие Гальвани легло в основу электрофизиологии.

Гораздо более интересный результат принесли опыты Гальвани, которые он проводил при ясной погоде, при полном отсутствии близкой грозы. Лапку лягушки он повесил за медный крючок к решётке своего балкона. Когда он прижал эту лапку к решётке, произошло сокращение мышцы такое же, как под воздействием электрического разряда. А так как ни грозы, ни какого-либо другого источника электричества здесь не было, то Гальвани сделал смелое предположение, что источником электричества является сама лягушачья лапка. Простым опытом он подтвердил это предположение: между лапкой и металлом он вставил изолятор, и мышечные сокращения прекратились. Гальвани многократно повторял этот опыт, прикасаясь к лапке одновременно двумя металлами, соединёнными между собой (рис. 1.4).

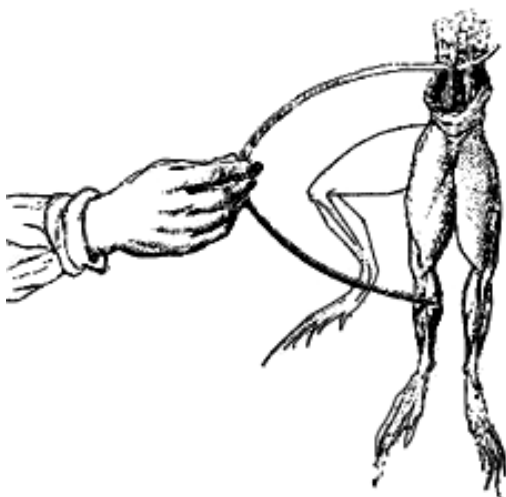


Рис. 1.4. Схема опыта Гальвани

Итак, Гальвани решил, что лягушачья лапка является источником электричества, которое он назвал «животным электричеством». По теории Гальвани мышцы и нервы в лапке образуют нечто подобное обкладкам лейденской банки, а металлические проводники являются просто разрядниками. Правда, Гальвани не указывал, какая сила заставляет заряжаться эту «лейденскую банку»,

и не объяснял, почему эффективность созданного им источника тока зависит от природы металлов-разрядников, но, возможно, он не придавал этому особого значения.

В 1791 г. Гальвани опубликовал «Трактат о силах электричества при мышечном движении», который вызвал огромный интерес у современников, а также ожесточённые споры. Во многих лабораториях Европы пытались, и часто удачно, воспроизвести опыты Гальвани. Особое внимание к этим опытам проявил А. Вольты, работавший в университете в Павии.

Как истинный учёный, А. Вольты не поверил выводам Л. Гальвани, пока сам не воспроизвёл все описанные эксперименты. Все факты подтвердились, и Вольты на первых порах сделался горячим сторонником идеи Гальвани о «животном электричестве».

Затем Вольты значительно расширил круг экспериментальных условий и, что особенно важно, стал использовать новый для того времени электрометр для количественных измерений.

Но чем больше Вольты изучал «животное электричество», тем больше понимал, что здесь что-то не так. Главное противоречие заключалось в том, что сила разряда, заставлявшего сокращаться лягушачью лапку, зависела от того, какие конкретно металлы использовались в опытах. И если Гальвани не обратил на этот факт никакого внимания (ведь животное электричество вырабатывается лапкой, а не металлами), то Вольты, напротив, посчитал этот факт определяющим. К 1794 г. он уже полностью отошёл от теории «животного электричества» и высказал идею о том, что причиной возникновения электричества является контакт двух разных металлов. Вольты группировал металлы по их «электрической силе», что в конце концов привело к созданию ряда Вольты или ряда напряжений металлов – основы современной электрохимической термодинамики, и установил, что чем дальше располагаются металлы друг от друга, тем более мощным будет построенный из них источник тока. Для подтверждения этой идеи Вольты провёл в 1797 г. изящный и очень убедительный опыт. Он плотно сжал две хорошо притертые пластинки из меди и цинка, а затем развёл их и с помощью электроскопа и убедился, что цинковая пластинка при этом приобрела положительный, а медная – отрицательный заряд (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Схема основного опыта Вольта

Этот опыт, получивший название «основного опыта Вольта», служил надёжным доказательством существования «контактного» электричества. Ну а если так, то при чём тогда лапка лягушки? Во-первых, лапка лягушки была очень чувствительным гальванометром, на что обратил внимание Х. Рейль (Johann Christian Reil) в критике трактата Гальвани. Во-вторых, лапка представляла собой влажную среду, абсолютно необходимую для работы источника тока (эта необходимость впоследствии будет сформулирована как закон Вольта).

В результате Вольта заменил лягушачью лапку на кусочек картона, смоченный солёной водой, создав таким образом первый в мире гальванический элемент (этот термин предложил сам Вольта). Вольта изготовил и испытал много вариантов своего устройства с различными металлами, в том числе медью, серебром, оловом, цинком. Особенно важно то, что Вольта предложил два принципиальных конструктивных варианта гальванических элементов и батарей.

В одном варианте единичный гальванический элемент представлял из себя два диска из разных металлов (часто это были просто

монеты), между которыми был зажат диск из картона или кожи, смоченный солёной водой. Множество таких элементов можно было поставить один на другой, и таким образом получался «вольтов столб».

В другом конструктивном варианте в чашку с раствором помещались две пластинки разнородных металлов, а последовательное соединение таких элементов, расставленных на столе по кругу, чтобы были доступны оба концевых элемента, составляло «корону из чашек» (*corona di tazzi*, à *couronne de tasses*).

Результаты своих работ Вольты описал в письме к Президенту Лондонского Королевского общества⁸ Дж. Бэнксу 20 марта 1800 г. Это письмо было прочитано на заседании общества 26 июня 1800 г. и опубликовано в журнале *Philosophical Transactions* 1 января того же года (рис. 1.6).

[403]

PHILOSOPHICAL
TRANSACTIONS:

On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S.

Alexander Volta

Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1800 90, 403-431, published 1 January 1800

XVII. *On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S.*

Read June 26, 1800.

A Côme en Milanois, ce 20me Mars, 1800.

APRES un long silence, dont je ne chercherai pas à m'excuser, j'ai le plaisir de vous communiquer, Monsieur, et par votre moyen à la Société Royale, quelques resultats frappants auxquels je suis arrivé, en poursuivant mes expériences sur l'électricité excitée par le simple contact mutuel des métaux de différente espèce, et même par celui des autres conducteurs, aussi différents entr'eux, soit liquides, soit contenant quelque humeur, à laquelle ils doivent proprement leur pouvoir conducteur. Le principal de ces resultats, et qui comprend à-peu-près tous les autres, est la construction d'un appareil qui ressemble pour les effets, c'est-à-dire, pour les commotions qu'il est capable de faire éprouver dans les bras, &c. aux bouteilles de Leyde, et mieux encore aux batteries électriques faiblement chargées, qui agiroient cependant sans cesse, ou dont la charge, après chaque explosion, se rétablirait d'elle-même; qui jouiroit, en un mot, d'une charge indéfectible, d'une action sur le fluide électrique, ou impulsion, perpétuelle; mais qui d'ailleurs en diffère essentiellement, et

Рис. 1.6. Первая страница статьи Вольты с описанием открытия гальванического элемента

⁸ Сам Вольта был избран членом Лондонского Королевского общества (по сути, британской академии наук) в 1791 г.

На рисунке 1.7 воспроизведены изображения гальванических элементов и батарей из этой статьи.

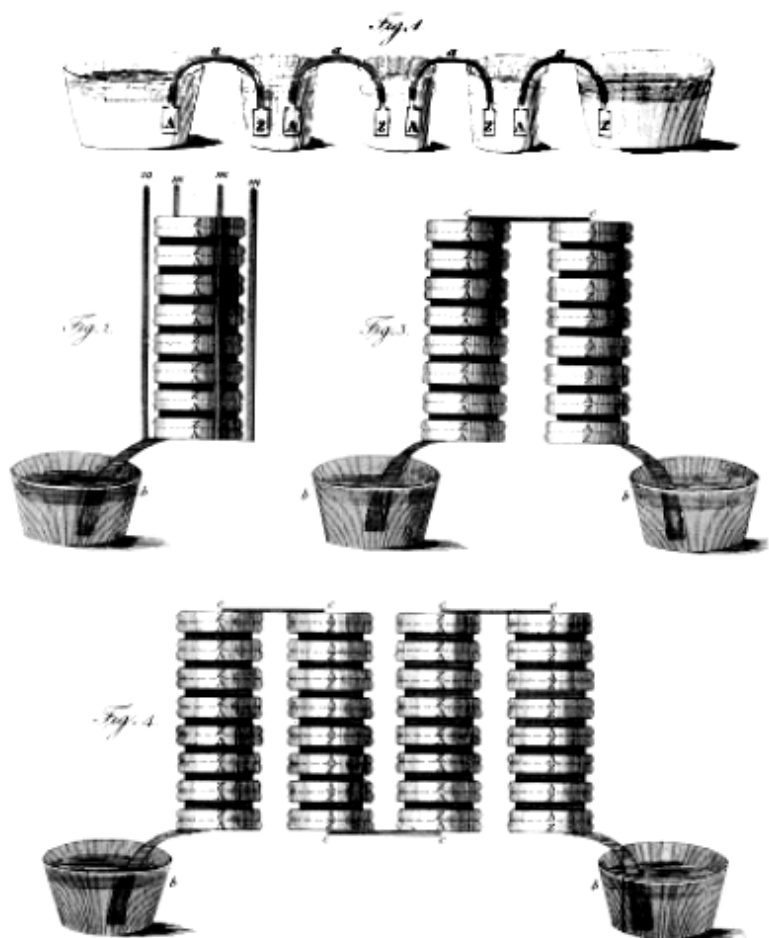


Рис. 1.7. Изображения гальванических элементов и батарей из статьи Вольты

Характерно, что открытие соединения элементов в батарею для увеличения напряжения (при последовательном соединении) или тока (при параллельном соединении) было не менее важным,

чем создание самого гальванического элемента. Именно эффект увеличения напряжения при последовательном соединении элементов, напряжение каждого из которых составляло десятые доли вольта, позволил провести последующие эксперименты с электрическим током, в частности опыты по электролизу и открытие электрической дуги.

Всю свою дальнейшую деятельность Вольта сосредоточил на изучении различных аспектов работы гальванических элементов. Он хорошо сознавал, что гальванический элемент обеспечивает длительное движение электрических зарядов, т.е. электрический ток (в те времена ещё пользовались иногда термином «течение электрического флюида»), тогда как ранее все наблюдали либо статические (неподвижные) заряды, либо мгновенные разряды.

Вообще Вольта считал, что он создал источник неистощимого заряда, т.е. по современной терминологии – вечный двигатель. Это обстоятельство его несколько не смущало. Хотя Парижская академия наук еще в 1775 г. отказалась рассматривать проекты механических вечных двигателей, Вольта считал гальванический элемент именно таким замечательным устройством, которое может работать вечно, подтверждая более высокий ранг электричества по сравнению с другими формами энергии.

Конечно, критерием истины служит опыт, и Вольта, будучи блестящим экспериментатором, хорошо это знал. И в его экспериментах никогда не удавалось получить бесконечно работающего вольтова столба. Рано или поздно цинковые пластинки или пластинки другого отрицательного металла покрывались белым налётом, вызывающим прекращение тока. Однако Вольта считал это досадным недоразумением и вообще не связывал работу гальванического элемента с химическими процессами. Всё-таки Вольта был физиком, а не химиком!

Изобретение Вольта было сразу же с восторгом оценено учёными того времени. Известный французский учёный Д. Араго (Dominique François Jean Arago) писал в биографии Вольта:

«Столб, составленный из кружков медного, цинкового и влажного суконного. Чего ожидать априори от такой комбинации? Но это собрание, странное и, по-видимому, бездействующее, этот

столб из разнородных металлов, разделенных небольшим количеством жидкости, составляет снаряд, чуднее которого никогда не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины».

Итак, Вольта создал химический источник тока, но этот результат подводил итог работ, начатых ещё Л. Гальвани. И хотя Вольта показал несостоятельность теории животного электричества, он высоко ценил заслуги Гальвани (недаром он ввёл термин «гальванический элемент») и считал свою работу продолжением работы Гальвани.

Во многих лабораториях мира учёные начали сразу же изготавливать вольтовы столбы и проводить с ними различные эксперименты. При этом было создано большое разнообразие гальванических элементов и батарей, а также изучалось разнообразное действие электрического тока. Уже 30 апреля 1800 г. (сразу после письма Вольта) английский химик А. Карлейль (A. Carlisle) изготовил вольтов столб из 17 элементов (серебряных полукрон и цинковых кружков). Х. Дэви (Humphry Davy) (рис. 1.8) вначале экспериментировал с батареей, подаренной ему Вольта, а затем сам стал изготавливать батареи из спаянных попарно медных и цинковых пластинок. Вначале батарея состояла из 60 пар пластин, но постепенно он довёл это число до тысячи. В качестве электролита Дэви использовал или раствор гидроксида аммония, или разбавленную азотистую кислоту.



Рис. 1.8. Х. Дэви
(1778–1829)

Ещё более мощную батарею построил российский академик В.В. Петров, описавший её в книге «Известие о гальвани-вольтовых опытах, которые производил Профессор физики Василий Петров посредством огромной наипаче батареи, состоявшей иногда из 4200 медных и цинковых кружков, и находящейся при Санкт-Петербургской Медико-Хирургической Академии».

Именно с использованием этих мощных батарей оба учёные наблюдали электрическую дугу – основу современной электросварки (рис. 1.9).

ИЗВѢСТІЕ
О
ГАЛЬВАНИ - ВОЛЬТОВСКИХЪ
ОПЫТАХЪ,

которые производилъ

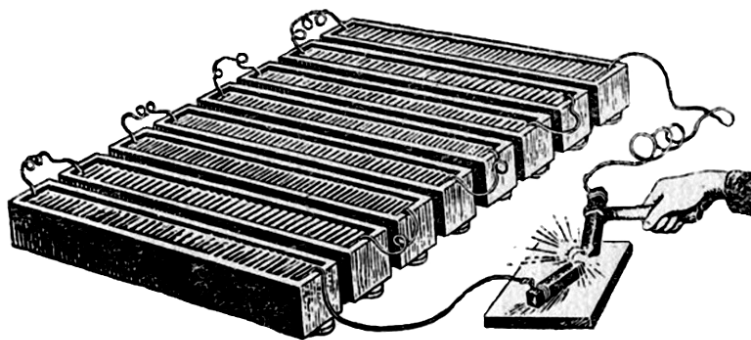
Профессоръ Физики Василій Петровъ,

посредствомъ огромной наипаче баш-
терей, состоявшей иногда изъ 4200
мѣдныхъ и цинковыхъ кружковъ, и на-
ходящейся при Санкт - Петербургской
Медико - Хирургической Академіи.

ВЪ САНКТ-ПЕТЕРБУРГѢ,

Въ Типографіи Государственной Ме-
дицинской Коллегіи, 1803 года.

a



б

Рис. 1.9. Титульный лист книги В.В. Петрова (а)
и его опыт с вольтовой дугой (б)

Интересно читать, как В.В. Петров описывает этот опыт в своей книге: «Если на стеклянную плитку будут положены два древесных угля, и если потом металлическими изолированными проводниками, сообщёнными с полюсами огромной батареи, приближать оные один к другому на расстояние от одной до трёх линий⁹, то является между ними весьма яркий белого цвета свет или пламя, от которого тёмный покой довольно ясно освещён быть может».

Другие мощные (в современной терминологии «высоковольтные») батареи сконструировали в начале XIX в. Д. Чилдрен (J.G. Children) в Англии и Ж. Гей-Люссак (Joseph Louis Gay-Lussac) и Л. Тенар (Louis Jacques Thénard) во Франции.

Стоит подчеркнуть, что, работая с высоковольтными батареями, учёные столкнулись со сложнейшими экспериментальными проблемами. Напряжение единичного медно-цинкового элемента близко к 1 В, напряжение многих батарей превышало 1000 В, что довольно много и по нынешним меркам. А в начале XIX в. не было ни методов измерения столь высокого напряжения, ни промышленности, выпускающей изолированные провода. В.В. Петров покрывал проводники сургучом или воском, а также обматывал их шёлковой нитью.

Английский химик У. Круйкшанк (William Cruickshank) конструктивно объединил вольтов столб и корону из чашек, предложив ящичную конструкцию батареи (рис. 1.10). К перегородкам ячеек прижимались квадратные листы меди и цинка, которые спаивались между собой в верхней части над перегородками. В ячейки заливался электролит.

Во многих батареях использовались довольно агрессивные электролиты, и отрицательные электроды подвергались заметному разрушению. Для предохранения электродов от коррозии в периоды бездействия элементов и батарей предложили извлекать их из электролита во время простоя.

Примеры таких конструкций – это батарея Волластона (William Hyde Wollaston) (рис. 1.11а) и элемент Грене (Eugene Grenet) (рис. 1.11б).

⁹ Линия – старая русская мера длины, равная примерно 0,1 дюйма (2,54 мм).

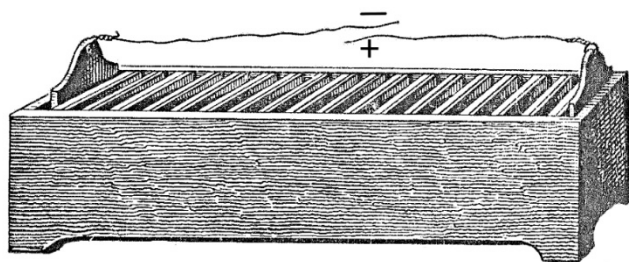


Рис. 1.10. Ящичная батарея Крукшанка

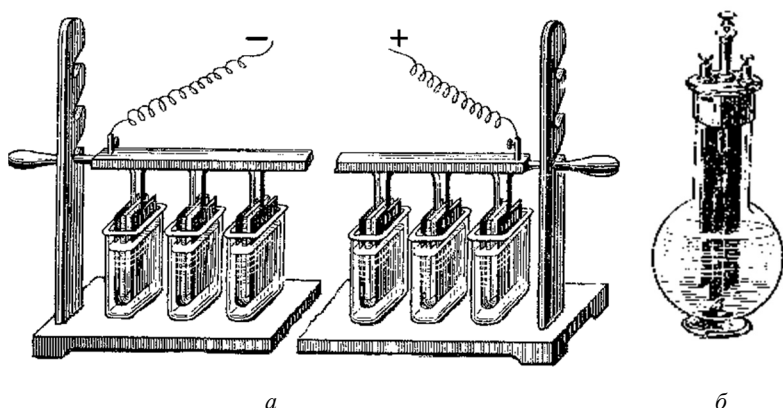


Рис. 1.11. Батарея Волластона с поднимаемыми пластинами (а);
батарея Грене с одной поднимаемой пластиной (б)

Вольта постулировал, что неременной деталью его столба должна быть влажная прокладка. Однако у учёных было искушение обойтись без влаги вообще. Первую так называемую «сухую» батарею из 600 пар медных и цинковых пластин описал немецкий учёный И. Риттер (Johann Wilhelm Ritter), но затем эту батарею усовершенствовал итальянский физик Дж. Замбони (Giuseppe Zamboni). Наконец, в 1813 г. английский инженер Зингер (G.J. Singer) описал батарею из 20000 серебряно-цинковых пар. Во всех этих сухих элементах в качестве прокладок между металлами использовалась

бумага, электролитные свойства которой определялись конденсирующейся из атмосферы влагой. Внутреннее сопротивление таких батарей было огромным, с их помощью можно было заряжать лейденские банки, но не более того.

Сразу же после создания вольтова столба стало ясно, что с его помощью можно производить разнообразные химические превращения. Ведь, действительно, в отличие от электрофорных машин и лейденских банок вольтов столб позволял долго пропускать ток, т.е. производить длительные опыты и накапливать достаточные количества продуктов. Первые такие опыты провёл А. Карлейль, причём единственным объектом для опытов был упомянутый выше вольтов столб из 17 элементов. На верхнюю цинковую пластинку Карлейль поместил каплю воды (отметим, что это не была дистиллированная вода, а скорее разбавленный раствор произвольного состава) и ввёл в эту каплю проволочку, соединённую с нижней серебряной пластиной. Сразу же стал выделяться газ, и Карлейль по запаху (!) определил, что это водород. Тогда Карлейль привлёк к этим экспериментам У. Никольсона¹⁰ (William Nicholson). Эти учёные разделили источник тока и устройство для изучения действия электрического тока на вещество. В стеклянную пробирку с речной водой они опустили латунные проволоки, присоединённые к полюсам батареи из 36 элементов. Сразу же на одной из проволок стал выделяться водород, а вторая проволока стала изменять цвет сначала до темно-оранжевого, а затем до чёрного, что свидетельствовало об её окислении. Более интересным оказался результат, когда латунные проволоки были заменены на платиновые или золотые. В этих экспериментах на одной проволоке выделялся водород, а на другой – кислород, и количество (объём) водорода вдвое превышало количество кислорода. Никольсон и Карлейль поняли, что они наблюдали разложение воды электрическим током, и их особенно поразило, что водород и кислород выделяются на разных проволоках, на большом расстоянии. А они точно знали, что вода состоит из водорода и кислорода, и атомы этих элементов находятся в каждой

¹⁰ Никольсон в те годы был издателем основного научного журнала *A Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts* (Nicholson's Journal).

молекуле! Этот факт получил название «парадокс Никольсона». Никольсон и Карлейль отметили также, что около той проволоки, на которой выделяется кислород, раствор подкисляется.

Значительный шаг к разрешению парадокса Никольсона сделал Т. Гротгус (Christian Johann Dietrich Theodor von Grotthuß). В 1805 г. он опубликовал статью, в которой электропроводность водных растворов объяснялась особым строением молекулы воды, в которой электрические заряды несколько раздвинуты: ближе к кислороду находится отрицательный заряд, а ближе к водороду – положительный заряд. Подробно представления Гротгуса рассматриваются в разд. 2.

В том же 1800 г. У. Круйкшанк проводил аналогичные опыты не с водой, а с растворами солей различных металлов. Он также подтвердил, что при опытах с разложением растворов хлоридов натрия, магния и аммония происходит подкисление раствора около одной из проволок. Но он заметил и другое интересное явление: при опытах с растворами ацетата свинца, сульфата меди и нитрата серебра вместо выделения водорода происходит осаждение соответствующих металлов.

В начале XIX в. многие учёные изучали воздействие электрического тока на различные вещества и получили занимательные, часто необъяснимые результаты. Одним из таких исследователей был упомянутый ранее И. Риттер. Риттер выдвинул остроумную идею – проводить электролиз в U-образной трубке, в колена которой вставлялись разноименные электроды и можно было наблюдать отдельные превращения на этих электродах. При пропускании электрического тока через растворы серной и сероводородной кислот (т.е. соединений, в которых сера максимально окислена и максимально восстановлена) Риттер получал одинаковые результаты: на одном из электродов в обоих случаях выделялся кислород, и никогда не выделялась сера. Правда, английский учёный У. Генри (W. Henry) (тот самый, кому мы обязаны открытием закона Генри о пропорциональности между концентрацией растворённого газа и его парциальным давлением) при пропускании электрического тока через раствор серной кислоты наблюдал выделение серы, причём сера выделялась не на том электроде, на котором выделялся кислород, а на электроде, на котором выделялся водород.

Наиболее интересные и значимые открытия по электрохимии в начале XIX в. удалось сделать Х. Дэви. При попытках разложить щёлочи, пропуская ток через их водные растворы, всегда получались только водород и кислород, т.е. разлагалась вода. И в 1807 г. Дэви заменил водный раствор на расплав. В платиновую ложку он поместил поташ (карбонат калия) и расплавил его, просто держа эту ложку над горелкой. Ложка была подсоединена к отрицательному полюсу гальванической батареи, а в расплав Дэви опустил проволоку, присоединённую к положительному полюсу. На ложке при этом образовывались капли металла, похожие на ртуть, но очень лёгкие. Они всплывали на поверхность расплава и там сгорали с небольшими взрывами.

Так был открыт и выделен в чистом виде металл калий. Электролизом расплавленной соды Дэви получил натрий, а впоследствии он аналогичным образом получил магний, стронций, барий, кальций и бор.

Представления об электрическом токе у исследователей начала XIX в. были довольно путанными. Некоторые учёные полагали, что существует некая электрическая жидкость, которая при электролизе химически соединяется с обычным веществом. Более того, например, У. Крукшанк считал, что гальваническое электричество способно существовать в двух состояниях – окисленном и раскисленном. Л. Тенар и другие французские учёные считали электричество неким гальваническим флюидом. Дж. Пристли полагал, что отрицательное электричество – это просто флогистон, поиском которого химики занимались с XVII в. Итальянский химик Л. Бруньятелли (Luigi Valentino Brugnatelli) рассматривал электрический флюид (или электрическую жидкость) как особую «электрическую» кислоту, весьма активную, имеющую запах фосфора (что довольно странно, так как хорошо известно, что фосфор не имеет запаха), которая со взрывом соединяется со многими веществами, образуя особые соли – «электреты». В общем, в первой трети XIX в. было огромное нагромождение интереснейших фактов, но не существовало строгой электрохимической теории. Такую теорию создал великий английский химик М. Фарадей (рис. 1.12).



**Рис. 1.12. М. Фарадей
(1791–1867)**

Электрохимические исследования М. Фарадей начал с решения задачи о том, имеет ли электричество, полученное от разных источников, одну и ту же природу. Многие исследователи того времени полагали, что существуют «разные электричества». Фарадей решал эту задачу экспериментально, он наблюдал различные эффекты (магнитный, тепловой, химический), вызываемые электричеством от разных источников (электрический скат, электрофорная машина, магнитоэлектричество, гальванический элемент, эффект Зеебека). Фарадей отметил, что если в опытах со статическим электричеством главным показателем является напряжение, то в опытах с электрическим током основная количественная характеристика – это количество электричества. И если от разных источников получать одинаковое количество электричества, то и производимые им эффекты будут одинаковыми. Фарадей усовершенствовал различные приборы для измерения количества электричества (подробнее об этом в гл. 1.6).

Большая заслуга Фарадея состоит в том, что он ввёл новую электрохимическую терминологию, которая сохраняется до сих пор. Заряженные частицы, которые переносят ток в электролите, Фарадей назвал ионами (от греческого слова *ión* – идущий), полюса гальванического элемента или электролизёра Фарадей предложил назвать электродами (от греческих слов *ἤλεκτρο* и *ὁδός* – путь), процесс электролитического разложения получил название электролиз (от греческих слов *ἤλεκτρο* и *λύσις* – растворение), а само вещество, подвергающееся разложению, – электролит.

Электроды Фарадей различает по типу процессов: катод (от греческого *κάθodos* – ход вниз) и анод (от греческого *ἄνodos* – ход вверх). Подробнее об этом речь пойдёт в гл. 1.4. Ионы, заряженные отрицательно и движущиеся к аноду, Фарадей назвал анионами, положительно заряженные ионы получили название катионы.

Основное достижение Фарадея – это, конечно, открытие законов электролиза, о чём подробно рассказывается в гл. 1.5. Кроме этого, М. Фарадей открыл явление электромагнитной индукции, на котором основано современное производство электроэнергии, создал первый прототип электродвигателя, предсказал существование электромагнитных волн и электромагнитного поля.

1.4. Основные понятия электрохимии

1.4.1. *Отличие электрохимических процессов от других химических реакций*

Электрохимическая реакция – это процесс упорядоченного перехода заряда с одной частицы (атома, молекулы, иона) на другую. Из общего курса химии известно, что **присоединение электрона – это процесс восстановления**, а **отдача электрона – процесс окисления**. Любая окислительно-восстановительная реакция – это, в конечном счёте, перемещение электронов. Например, при взрыве смеси водорода с кислородом происходит переход электронов от атомов кислорода к атомам водорода с образованием паров воды



Электроны, вместе с тем, перемещаются при любом контакте молекул водорода и кислорода, т.е. их пространственное перемещение совершенно хаотично, и никакого электрического тока это перемещение не производит. В то же время реакция (1.2) описывает окисление водорода и восстановление кислорода, которые протекают во всём пространстве совершенно равномерно.

Реакцию (1.2) можно провести электрохимическим путём. В этом случае процессы окисления водорода и восстановления кислорода будут пространственно разделены. Для электрохимического проведения реакции (1.2) необходимо устройство, в котором находятся два электрода и электролит, в данном случае таким устройством может быть топливный элемент (рис. 1.13)

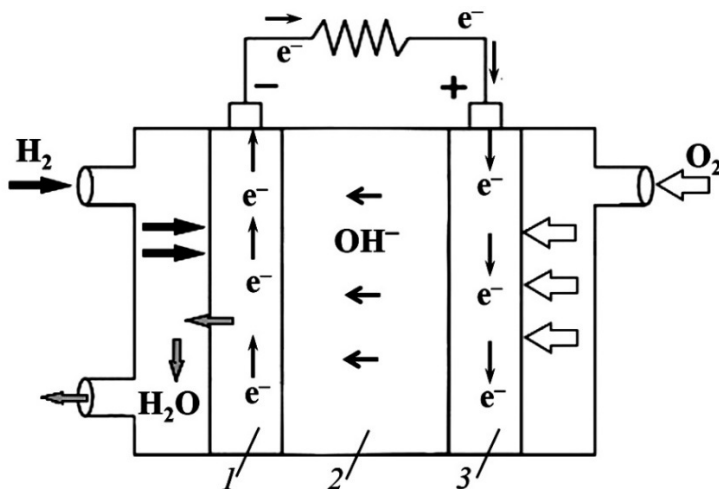
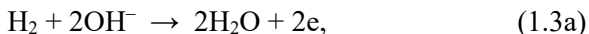


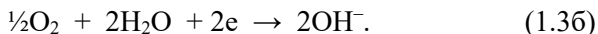
Рис. 1.13. Схема водородно-кислородного элемента со щелочным электролитом:

1 – анод, 2 – электролит, 3 – катод

К пористым электродам, изготовленным из электрокаталитически активного материала, например платины, подводятся реагирующие газы – водород к аноду, кислород к катоду. Между электродами находится электролит, в данном случае водный раствор щёлочи, например КОН. Electrodes are shorted to a useful load, for example a light bulb. At the anode, an electrochemical oxidation process of hydrogen occurs



and at the cathode – electrochemical reduction of oxygen



In both electrode reactions, electrons participate, and these electrochemical reactions are fundamentally different from purely chemical processes. At the anode, electrons, freed as a result of the reaction (1.3a), flow into the external circuit, and at the cathode they are consumed from the external circuit for participation in the reaction (1.3b). The electrical circuit is closed by the flow of anions OH^- in the electrolyte from the cathode compartment to the anode compartment.

Суммарно реакции (1.3а) и (1.3б) дают так называемую *токообразующую реакцию*



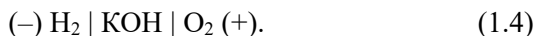
в уравнении которой электроны уже не участвуют. Как видно, реакция (1.3) совпадает с реакцией (1.2). Продукт этой реакции (вода) непрерывно выводится из топливного элемента, а исходные вещества (водород и кислород) непрерывно подводятся к электродам.

Принципиальная особенность электродных реакций (в данном случае (1.3а) и (1.3б)) состоит в том, что эти реакции протекают на границе раздела проводника первого рода (электрод) и проводника второго рода (электролит). Напомним, что носителями тока в проводниках первого рода являются электроны, а в проводниках второго рода – ионы.

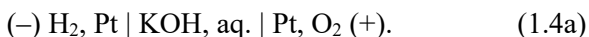
1.4.2. Электрохимическая терминология.

Химические источники тока. Электролиз

Описанная выше совокупность электродов и электролита, необходимая для проведения электрохимических процессов, представляет собой электрохимическую систему или электрохимическую цепь. Существуют определённые правила записи электрохимических цепей, которые показывают, прежде всего, участников электрохимического процесса. Электрохимическая цепь для топливного элемента, показанного на рис. 1.13, может быть сокращённо записана как



В более подробном виде следовало бы указать материал, из которого изготовлены электроды (хотя сами по себе электроды в данном случае не участвуют в электрохимическом процессе, они не могут быть исключены из цепи), а также указать, что электролитом является не твёрдый гидроксид калия, а водный раствор



Вертикальная черта в записи электрохимической цепи означает границу раздела между электродом и электролитом. В некоторых случаях в электрохимическую цепь входят два несмешивающихся (обычно разделённых полупроницаемой мембраной) электролита. Примером такой цепи является *элемент Даниэля* (J.F. Daniell), в котором отрицательный цинковый электрод находится в растворе сульфата цинка, а положительный медный электрод – в растворе сульфата меди:



Двойная вертикальная черта в этом случае представляет границу раздела между электролитами.

Устройство, в котором реализуется электрохимическая цепь и которое содержит, по меньшей мере, два электрода и электролит, называется электрохимической ячейкой. Электрохимические ячейки могут иметь разные размеры, от лабораторных ячеек для микроанализа ёмкостью в 1 мм³, до ванн производства алюминия или электрорафинирования меди ёмкостью в десятки и сотни м³. Они могут иметь разную конструкцию и могут быть изготовлены из разных материалов, но электроды и электролит в них присутствуют обязательно.

В зависимости от характера электрохимического процесса и, соответственно, от направления тока электрохимические ячейки можно разделить на две группы. *Одну группу составляют электролизёры, в которых происходит превращение электрической энергии в химическую*, и ток в которых проходит от внешнего источника. В этом случае окислительный процесс протекает на положительном электроде, и именно он называется анодом, а процесс восстановления протекает на отрицательном электроде, и он называется катодом.

Другую группу представляют химические источники тока, в которых происходит превращение химической энергии в электрическую, и им, следовательно, внешний источник тока не нужен. Наоборот, электроды источника тока замыкаются во внешней цепи на нагрузку. В этом случае окислительный процесс протекает

на отрицательном электроде и он, опять же, называется анодом. Восстановительный процесс в химическом источнике тока протекает на положительном электроде, который в данном случае называется катодом. Таким образом, термины «анод» и «катод» никак не связаны с потенциалом или зарядом электрода, а определяются только направлением электрохимического процесса. *На аноде всегда происходит окисление, а на катоде – восстановление.* Если ток через электрохимическую ячейку не протекает, то в ней нельзя указать анод и катод, в ней можно говорить только о положительном и отрицательном электродах. Различие между наименованиями электродов в электролизёре и химическом источнике тока поясняется рис. 1.14.

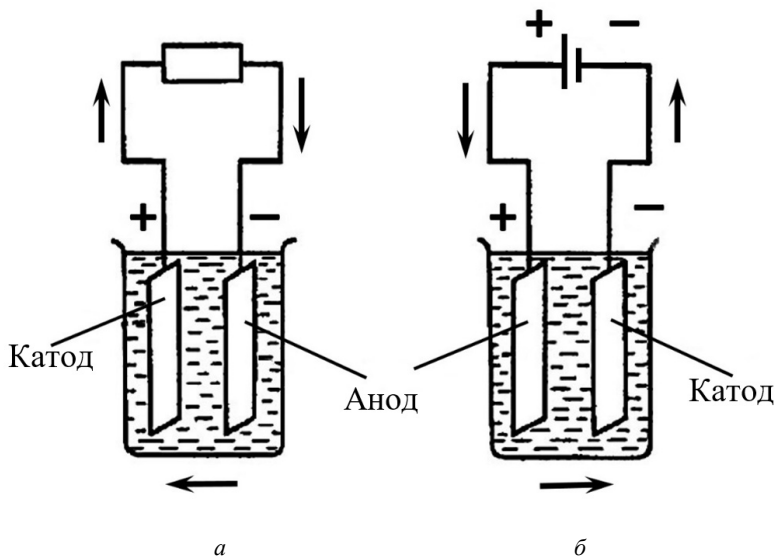


Рис. 1.14. Схема химического источника тока (а) и электролизёра (б)
(стрелками показано направление тока –
направление движения положительных зарядов)

Существуют устройства, которые могут работать и как электролизёры, и как химические источники тока. Это – **аккумуляторы**. Аккумулятор работает как источник тока до тех пор, пока

полностью не израсходуются активные вещества на его электродах. Разряженный аккумулятор можно вернуть в рабочее состояние путём заряда, пропуская ток в обратном направлении. При заряде аккумулятор работает как электролизёр. Поэтому при заряде аккумулятора его положительный электрод является анодом, а отрицательный электрод – катодом. При заряде на аноде (положительном электроде) протекает окисление, а на катоде (отрицательном электроде) – восстановление.

При разряде аккумулятора процесс окисления протекает на его отрицательном электроде, который, как и во всех химических источниках тока, является анодом; процесс восстановления при этом протекает на положительном электроде аккумулятора, который становится катодом.

Как неоднократно подчёркивалось, электрохимический процесс протекает на границе раздела электрода с электролитом. Именно через эту границу переходят заряды (электроны в уравнениях (1.3а) и (1.3б)).

Перенос заряда – это электрический ток. Ясно, что чем больше площадь границы раздела электрода с электролитом, тем больший ток может пройти при прочих равных условиях. Поэтому в электрохимии очень важной характеристикой является **плотность тока** (i), которая определяется как отношение общего тока (I) к площади поверхности электрода (S):

$$i \equiv I/S. \quad (1.6)$$

В разных электрохимических устройствах площадь поверхности электродов может быть от долей мм^2 до десятков м^2 . Наиболее распространённые единицы измерения плотности тока – это мкА/см^2 , мА/см^2 , А/дм^2 , А/м^2 .

Электроды в электрохимических ячейках могут иметь гладкую поверхность (например, очень распространены электроды в виде ртутной капли) или шероховатую, развитую поверхность. В последнем случае истинная площадь поверхности электрода превышает его видимую (геометрическую или габаритную) площадь поверхности. Особенно сильно видимая и истинная площади поверхности различаются в пористых электродах. Поэтому в

электрохимии оперируют понятиями видимой (кажущейся) плотности тока (отношение тока к видимой площади поверхности) и истинной плотности тока (отношение тока к истинной площади поверхности).

1.5. Законы Фарадея

При исследовании электрохимического разложения разных веществ Фарадей сформулировал некоторые общие качественные закономерности: электролизу (электрохимическому разложению) могут подвергаться только электролиты; электролиты под действием тока разлагаются на ионы¹¹, которые, двигаясь к электродам, обеспечивают электрический ток; электрический ток переносится и катионами, и анионами; электрический ток одинаков вдоль всего его пути в электролизёре. Однако Фарадей понимал важность количественных соотношений и провёл большую работу по определению связи количества выделяемого при электролизе вещества с параметрами электрического воздействия.

При изучении простейшей электрохимической реакции – электролиза воды – Фарадей обнаружил, что количество выделяющихся газов (водорода и кислорода) никак не зависит ни от напряжения на электролизёре, ни от расположения электродов. Первое обстоятельство было очень важным и совершенно неочевидным. Напряжение Фарадей изменял, используя в качестве источника тока батареи из разного количества последовательно включённых лейденских банок. В то же время количество выделившихся газов оказалось строго пропорциональным количеству пропущенного электричества. И эта пропорциональность составила первый закон электролиза, который Фарадей назвал «закон постоянства электрохимического действия».

Установив закон постоянства электрохимического действия на примере электролиза воды, Фарадей проверил его справедли-

¹¹ Позже было установлено, что электролиты распадаются на ионы независимо от действия тока. Подробнее об этом – в разд. 2.

вость по отношению к другим веществам и убедился в его универсальности. Изящными были его эксперименты с электролизом раствора иодистого калия. Этим раствором Фарадей пропитал фильтровальную бумагу, к противоположным сторонам которой он подводил проволоочки, подсоединенные к электрофорной машине. При пропускании тока около положительного электрода выделялся иод, и появлялось бурое пятно. Фарадей убедился, что площадь этого пятна (т.е. количество выделившегося иода) пропорциональна числу оборотов электрофорной машины.

Затем Фарадей пытался установить, в каком соотношении при электролизе выделяются разные вещества при пропускании одного и того же количества электричества. Он установил, что весовые количества разных веществ относятся между собой как их химические эквиваленты. По результатам электролиза Фарадей определил электрохимические эквиваленты водорода, кислорода, хлора, иода и свинца и получил значения 1, 8, 36, 125 и 104, что совпадало с известными в то время величинами. Электрохимический эквивалент каждого вещества не зависел от того, при электролизе какого соединения оно было получено. Так был сформулирован второй закон электролиза, устанавливающий пропорциональность между весом выделившегося вещества и его эквивалентом.

В наши дни обычно объединяют оба закона электролиза и формулируют объединённый закон следующим образом: ***«Количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству пропущенного электричества и электрохимическому эквиваленту этого вещества»***. Для окислительно-восстановительных процессов электрохимический эквивалент равен частному от деления атомной (молекулярной, ионной) массы на изменение валентности, т.е. на количество электронов, участвующих в процессе. Таким образом, объединённый закон Фарадея можно выразить как

$$m = QA/nF \quad (1.7a)$$

$$\text{или} \quad Q = nFm/A, \quad (1.7б)$$

где m – количество выделившегося вещества в граммах; A – атомная (или молекулярная) масса в г/моль; Q – количество пропущенного электричества в кулонах; n – число электронов, участвующих в

электродном процессе в расчёте на один атом (или одну молекулу); F – коэффициент пропорциональности, получивший название «постоянная Фарадея» или «число Фарадея». Очевидно, что nm/A – это количество эквивалентов.

Число Фарадея известно с высокой точностью: $F = 96485,33289$ Кл/моль. Его физический смысл совершенно понятен: **число Фарадея – это произведение заряда электрона на число Авогадро** ($F = e \cdot N_A = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02214076 \cdot 10^{23} = 96485,33289$).

Единица количества электричества, кулон равна произведению тока на время

$$1 \text{ Кл} \equiv \text{А} \cdot \text{с}. \quad (1.8)$$

Не всегда удобно измерять время в секундах, часто его измеряют в часах, а количество электричества – в ампер-часах. Поэтому часто используют число Фарадея как $F = 26,8$ Ач/моль ($96485,33289/3600 = 26,80148$).

Законы Фарадея – это законы абсолютные, они никогда не нарушаются и не знают исключений. По сути, законы Фарадея – это электрохимическое выражение законов сохранения материи и сохранения заряда. Это становится понятным уже при первом взгляде на уравнения электродных реакций. Например, из уравнения реакции катодного осаждения серебра



следует, что на один атом выделяющегося серебра расходуется один электрон. Здесь $n = 1$.

Для реакции катодного осаждения меди из раствора медного купороса



на один атом меди расходуется два электрона, здесь $n = 2$.

Если в эксперименте обнаруживаются нарушения законов Фарадея, то значит экспериментатор не учёл каких-то процессов. Например, при промышленном производстве алюминия проводят электролиз криолит-глинозёмного расплава ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$). При этом на катоде выделяется жидкий алюминий в количестве, строго

соответствующем законам Фарадея. Однако этот алюминий частично растворяется в расплавленном электролите и окисляется на аноде и на поверхности электролита. В результате часть алюминия теряется.

Итак, законы Фарадея однозначно связывают количество вещества, образующегося или потребляемого в электрохимическом процессе, с количеством электричества. Производная по времени от количества электричества – это ток:

$$I \equiv dQ/dt. \quad (1.11a)$$

Или в интегральной форме

$$I = Q/t = nFm/At. \quad (1.11b)$$

Но отношение количества вещества ко времени реакции – это скорость реакции

$$v = m/At = I/nF. \quad (1.12)$$

Значит **ток – это мера скорости электрохимических реакций**, и мера очень удобная.

На электроде может протекать не одна, а несколько параллельных реакций. Например, при выделении металлов из водных растворов на катоде могут протекать параллельно восстановление металла и выделение водорода. Каждая из этих реакций протекает со своей скоростью (или своим парциальным током), а общий ток соответствует суммарной скорости всего процесса. В этих случаях часто пользуются удобным параметром – **выходом по току** (η), который показывает отношение тока данной конкретной реакции (I_i) к общему току:

$$\eta \equiv I_i/\Sigma I. \quad (1.13)$$

1.6. Кулонометрия

Законы Фарадея, связывающие количества вещества и количества электричества, являются основой очень удобного и точного метода количественного анализа – кулонометрии (или кулометрии). Кулонометрия позволяет путём точного измерения количества

(массы, объёма) вещества определять неизвестное количество прошедшего электричества или путём точного измерения количества электричества определять неизвестное количество вещества. Если в цепи протекает ток, не изменяющийся во времени, то количество электричества легко рассчитать, просто умножив ток на время. Если ток во времени изменяется, то кулометр, включённый в цепь, будет работать, по существу, как интегратор.

Наиболее точным электрогравиметрическим кулометром является серебряный, схема и принцип работы которого показаны на рис. 1.15.

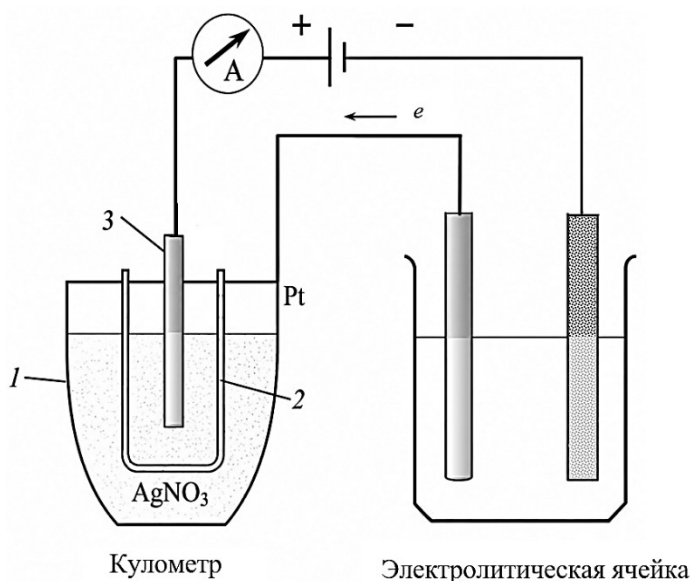


Рис. 1.15. Схема серебряного кулометра

Кулометр представляет собой платиновый или серебряный тигель (1), в который помещена пористая стеклянная диафрагма (2) и серебряная проволока (3). Тигель наполняют раствором нитрата серебра, обычно подкисленного небольшим количеством азотной кислоты. Кулометр включают в цепь таким образом, чтобы серебряная проволока была анодом, а сам тигель – катодом. Перед работой и тигель и анод взвешивают обычно с точностью до 0,1 мг.

После работы тигель и анод вновь взвешивают и по среднему значению привеса тигля и убыли веса анода рассчитывают количество электричества. Для правильной эксплуатации серебряного кулометра очень важно, чтобы выход по току реакций осаждения и растворения серебра был максимально близок к 100%. Для этого используют тщательно очищенный нитрат серебра. Перед приготовлением раствора нитрат серебра прокаливают для удаления следов органических загрязнений.

Более дешевым и доступным, но менее точным является аналогичный медный кулометр, в котором используется раствор сульфата меди, а анод и катод изготовлены из медных пластинок. В отличие от серебра, медь может растворяться с образованием не только ионов Cu^{2+} , но и ионов Cu^+ , что приводит к изменению выхода по току.

Со времён Фарадея широко используются газовые кулометры (рис. 1.16), в которых измеряются объёмы водорода и кислорода при электролизе водных растворов едкого натра или серной кислоты.

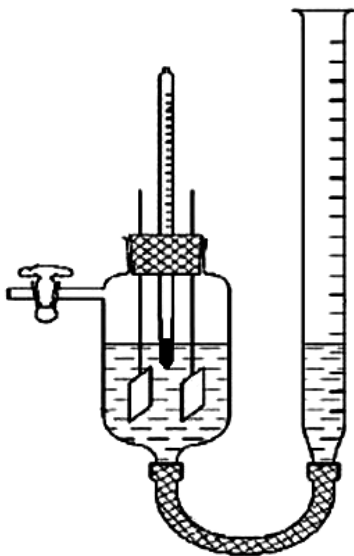


Рис. 1.16. Схема газового кулометра

Такие кулометры отличаются простотой и удобством в использовании, но их точность намного меньше, чем точность гравиметрических кулометров. Дело в том, что и водород, и кислород, хоть и немного, но растворимы в воде и водных растворах. Даже если газовый кулометр имеет вид U-образной трубки, которая вроде бы обеспечивает отдельный сбор водорода и кислорода, водород растворяется в электролите около катода и в таком растворённом виде диффундирует к аноду, где и окисляется в соответствии с уравнением (1.3а).

Одновременно некоторая часть кислорода растворяется в прианодном пространстве и диффундирует к катоду, где восстанавливается по уравнению (1.3б). Таким образом, часть водорода и кислорода теряется, что приводит к заметной погрешности измерений.

Оригинальным и удобным в использовании является электрохимический интегратор, часто используемый в качестве счётчика машинного времени. Схема такого интегратора приведена на рис. 1.17.

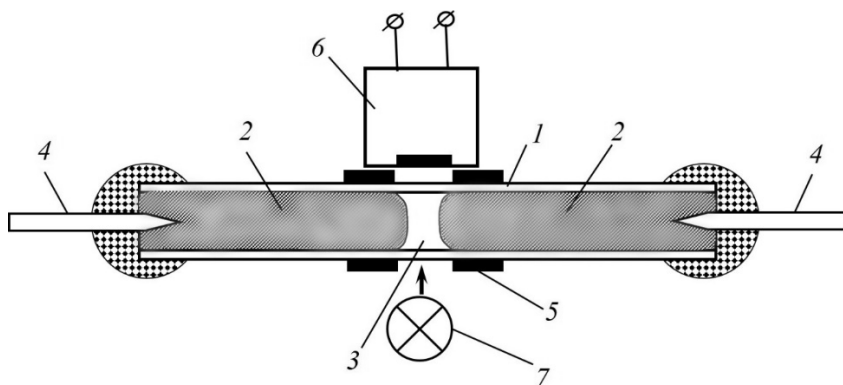


Рис. 1.17. Схема ртутного интегратора

Интегратор представляет собой стеклянную трубку (1), в которой находятся два ртутных электрода (2), разделённых электролитом – раствором азотнокислой ртути (3). К электродам подходят иглообразные токоподводы (4). Вдоль трубки может перемещаться каретка (5), снабжённая фотоприёмником (6) и источником света (7).

Сигнал на фотоприёмнике возникает только тогда, когда луч света проходит через электролитную прослойку.

При пропускании тока один из электродов растворяется



а на другом выделяется ртуть



В результате объём одного электрода увеличивается, а объём другого настолько же уменьшается, что эквивалентно перемещению электролитной прослойки вдоль трубки. Именно это перемещение и регистрирует каретка с фотоприёмником.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает электрохимия?
2. Чем различаются проводники первого и второго рода?
3. Какие частицы являются носителями тока в электрохимической цепи?
4. Что такое электрохимическая система?
5. Что такое электролизёр?
6. Преобразование каких видов энергии происходит в аккумуляторе?
7. Какие продукты производят электрохимическим методом?
8. Что такое гидроэлектрометаллургия и электрорафинирование?
9. Какое открытие явилось началом электрохимии?
10. В чем состоит парадокс Никольсона?
11. Какие гальванические элементы были созданы в начале XIX в.?
12. В чём заключаются законы Фарадея?
13. Чему равен один фарадей?
14. Что такое плотность тока?
15. Что такое выход по току?
16. Как устроен кулометр?
17. Почему ток является мерой скорости электрохимической реакции?
18. Участвует ли электролит в токообразующей реакции?

2. ЭЛЕКТРОЛИТЫ

2.1. Определение и классификация электролитов

Как указывалось в разд. 1, *электролиты – это ионные проводники, т.е. системы, в которых носителями тока являются ионы*. Электролитами могут быть разнообразные материалы, которые можно классифицировать по разным признакам. Классифицируя электролиты по рабочей температуре, можно говорить о *низкотемпературных* и *высокотемпературных электролитах*, хотя иногда (например, при анализе различных топливных элементов) в отдельную группу выделяют среднетемпературные электролиты. Классификация электролитов по рабочей температуре довольно условная, и часто в отдельные группы выделяют электролиты, работающие при комнатной температуре, или низкотемпературные электролиты, работоспособные при температурах ниже 0°C. К высокотемпературным электролитам условно относят электролиты, работоспособные при температурах выше 500°C.

Несколько более определённая классификация основана на агрегатном состоянии электролитов: различают *жидкие и твёрдые электролиты*. Но и эта классификация довольно условна. Иногда под твёрдыми телами подразумевают материалы, сохраняющие форму и объём, в отличие от жидких материалов, которые сохраняют объём, но принимают форму сосуда. Например, брусок сливочного масла в морозильной камере, несомненно, считается твёрдым телом. В иных случаях к категории твёрдых тел относят только кристаллические материалы, а упомянутое сливочное масло рассматривают как переохлаждённую жидкость. Но, несмотря на такие неопределённости, всё-таки при описании разных электролитов обычно не возникает недоразумений.

Среди жидких электролитов выделяют *растворы и расплавы*. Хотя, на первый взгляд, такая классификация является строгой, это не так. В главе 2.7 будет показано, что многие расплавленные электролиты являются растворами, т.е. бинарными системами, состоящими из растворителя и растворённого вещества.

Растворы составляют наиболее распространённый вид электролитов, такие электролиты встречаются в природе, например морская вода. Вполне естественно различать растворы по природе растворителей, и в первую очередь выделяют водные и неводные растворы. Понятно, что неводные растворы могут быть основаны на большом разнообразии растворителей. Обычно их разделяют на две группы: ***протонные и апротонные растворы***. В молекулах протонных растворителей, так же как и в воде, существуют атомы водорода, способные отделяться в виде ионов H^+ . Примерами протонных растворителей могут служить низшие спирты или жидкий фтористый водород. В апротонных растворителях существование ионов H^+ невозможно.

Группу расплавленных электролитов составляют индивидуальные или смешанные расплавы солей. Во многих случаях рабочая температура расплавленных электролитов превышает $500^{\circ}C$, но существуют и низкотемпературные расплавы, работоспособные при температурах $100\text{--}300^{\circ}C$, а также особая категория низкотемпературных расплавов (так называемые ***ионные жидкости***), работоспособных при комнатной и более низкой температуре.

Категорию твёрдых электролитов составляют истинно кристаллические соединения, проявляющие заметную ионную проводимость только при высокой температуре (иногда выше $1000^{\circ}C$), а также некоторые полимеры – твёрдые полимерные электролиты, работоспособные при комнатной и несколько более высокой температуре.

2.2. Особые свойства растворов

Вполне естественно, что физические свойства растворов, как многокомпонентных (в простейшем случае бинарных) систем, отличаются от свойств составляющих раствор растворителей и растворённых веществ. В некоторых случаях такие отличия количественно связаны с концентрацией растворов, и эта связь оказалась довольно запутанной. В определённых случаях особые свойства растворов разных веществ в одном и том же растворителе никак не

связаны с природой растворённого вещества, а только с его концентрацией, т.е. являются так называемыми **коллигативными свойствами**.

К коллигативным свойствам растворов относятся осмотическое давление, понижение упругости пара по сравнению с упругостью пара над чистым растворителем, понижение температуры замерзания и повышение точки кипения раствора по сравнению с температурами фазовых переходов чистого растворителя.

Особый интерес вызывает явление возникновения осмотического давления. Суть этого явления иллюстрируется рис. 2.1.

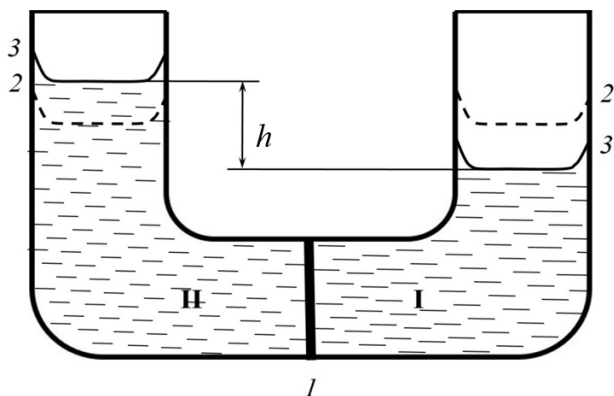


Рис. 2.1. Схема, поясняющая осмотическое давление

Осмотическое давление можно наблюдать в U-образной трубке, разделённой полупроницаемой мембраной (позиция 1 на рис. 2.1). Полупроницаемая мембрана изготовлена из полимерного или неорганического материала, который пропускает через себя молекулы растворителя, но не пропускает растворённое вещество (рис. 2.1 – это только схема, где мембрана изображена линией; в реальности устройство для наблюдения осмотического давления состоит из двух частей, имеющих фланцы с прокладками, между которыми зажимается мембрана).

Если в устройство, изображённое на рис. 2.1, залить некоторое количество растворителя (например, воды), который свободно проходит через мембрану, то через некоторое время уровни в обоих

коленах выравниваются и займут положение, обозначенное позициями 2. Если в колено I залить чистый растворитель, а в колено II залить раствор, то через некоторое время наступит равновесие, отмеченное позициями 3: уровень жидкости в колене II повысится, а в колене I – понизится, т.е. создастся гидростатическое давление столба h (осмотическое давление). Физически такой переток происходит из-за того, что концентрация растворителя в колене I больше, чем в колене II.

Было установлено, что для не слишком концентрированных растворов величина осмотического давления π прямо пропорциональна концентрации раствора c , причём в очень многих случаях коэффициентом пропорциональности служит произведение RT

$$\pi = cRT. \quad (2.1)$$

Примечательно, что уравнение (2.1) совпадает с уравнением состояния идеальных газов

$$pV = RT, \quad (2.2)$$

где p – давление, а V – мольный объём. Следует учитывать, что по определению $c = 1/V$.



Рис. 2.2. Я. Вант-Гофф (1852–1911)

При нормальном давлении один моль идеального газа занимает объём 22,4 л. Если сжать моль идеального газа до 1 л, то его давление будет 22,4 атм. Следовательно, любой одномолярный раствор создал бы осмотическое давление 22,4 атм или 231 м водяного столба (!). Реально, мы имеем дело с гораздо более разбавленными растворами, но даже для миллимолярного раствора осмотическое давление составляет 231 мм водяного столба, что делает измерение осмотического давления весьма мощным инструментом.

Зависимость осмотического давления от концентрации, формально совпадающую с уравнением состояния идеального газа, сформулировал Я. Вант-Гофф (Jacobus Henricus van 't Hoff)¹² (рис. 2.2).

¹² Я. Вант-Гофф был первым лауреатом Нобелевской премии по химии (1901 г.) с формулировкой: «в знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

По физической природе к явлению осмотического давления примыкает другое явление, известное еще с середины XVIII в. – понижение упругости пара над раствором по сравнению с чистым растворителем. Было известно, что такое понижение упругости пара над раствором увеличивается с ростом концентрации раствора, но количественно такое соотношение было неопределённым, разным для разных растворов. Огромный материал по понижению упругости пара собрал Ф. Рауль (François-Marie Raoult) (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Ф. Рауль
(1830–1901)

При систематизации этого материала Рауль обнаружил, что для большинства неводных растворов, в частности растворов многих органических веществ в бензоле, проявляется простое соотношение между понижением упругости пара и концентрацией раствора, которое вошло в науку под названием первого **закона Рауля**: «Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом». Иными словами, понижение упругости пара Δp пропорционально мольной доле N растворённого вещества:

$$\Delta p = p^0 N = \frac{p^0 n}{n + n^0}, \quad (2.3)$$

где p^0 – упругость пара над чистым растворителем; n и n^0 – количества молей растворённого вещества и чистого растворителя, а $N = n/(n + n^0)$ – мольная доля растворённого вещества.

Подчеркнём ещё раз, что уравнение (2.3), так же как и уравнение (2.1), соблюдается не для всех растворов. Во многих случаях регистрировались отклонения от уравнения (2.3), причём всегда в большую сторону (реально понижение пара над раствором было больше, чем предсказано уравнением (2.3)).

Важным следствием из самого факта понижения упругости пара над раствором является повышение температуры кипения раствора и понижение температуры замерзания по сравнению с чистым растворителем.

Действительно, кипение начинается тогда, когда упругость пара над жидкостью становится равной атмосферному давлению (хорошо известно, что в горах вода закипает при температурах заметно ниже 100°C). Если растворённое вещество можно считать нелетучим, т.е. давлением его насыщенных паров над раствором можно пренебречь, то общее давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению паров растворителя. Следовательно, давление насыщенных паров над раствором при любой температуре будет меньше, чем над чистым растворителем, и равенство его внешнему давлению будет достигаться при более высокой температуре.

Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества $T_{\text{кип.}}$ всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении $T_{\text{кип.}}^0$. Явление повышения температуры кипения раствора по сравнению с растворителем называется эбулиоскопией (от латинского слова *ebullio* – вскипаю и греческого σκόπεω – смотрю). Количественно такое повышение температуры кипения пропорционально концентрации или мольной доле растворённого вещества:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.}}^0 = \frac{RT_{\text{кип.}}^2}{\Delta H_{\text{пар.}}} \frac{n}{(n + n^0)}, \quad (2.4)$$

где $\Delta H_{\text{пар.}}$ – теплота парообразования растворителя. Уравнение (2.4) известно, как второй закон Рауля. Второй закон Рауля включает в себя также зависимость понижения температуры замерзания (плавления) раствора по сравнению с растворителем

$$\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.}} - T_{\text{пл.}}^0 = \frac{RT_{\text{пл.}}^2}{\Delta H_{\text{пл.}}} \frac{n}{(n + n^0)}, \quad (2.4a)$$

где $\Delta H_{\text{пл.}}$ – теплота плавления.

Явление снижения температуры плавления растворов по сравнению с растворителем называется криоскопией (от греческих слов $\kappa\rho\upsilon\omicron$ – холод и $\sigma\kappa\omicron\lambda\epsilon\omega$ – смотрю). В обыденной жизни это явление широко используется для борьбы с обледенением дорог. В лабораторной практике криоскопические измерения составляют один из надёжных методов расчёта молекулярной массы веществ.

И опять же, уравнения (2.4) и (2.4а) соблюдались не для всех растворов. Для многих растворов как эбулиоскопические, так и криоскопические явления количественно отклонялись в большую сторону.

Для приведения данных о коллигативных свойствах растворов в какой-нибудь формальный порядок Я. Вант-Гофф ввёл некий поправочный коэффициент («*изотонический коэффициент*» i), который позволил бы единообразно описывать все растворы. В этой нотации уравнения для осмотического давления, понижения упругости пара, изменения температуры фазовых переходов принимали вид:

$$\pi = icRT, \quad (2.1a)$$

$$\Delta p = \frac{ip^0n}{n+n^0}, \quad (2.3a)$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{iRT_{\text{кип.}}^2}{\Delta H_{\text{пар.}}} \frac{n}{(n+n^0)}, \quad (2.4б)$$

$$\Delta T_{\text{пл.}} = \frac{iRT_{\text{пл.}}^2}{\Delta H_{\text{пл.}}} \frac{n}{(n+n^0)}. \quad (2.4в)$$

Вант-Гофф обратил внимание на то, что для растворов, не проводящих ток, всегда $i = 1$. Для растворов, проявляющих электропроводность, $i > 1$, но обычно не более 3.

Важным оказалось то обстоятельство, что хотя изотонический коэффициент был введен как некая формальная поправка, его значение для каждого раствора оказалось одинаковым, применительно ко всем коллигативным свойствам. Можно было предполагать, что изотонический коэффициент имеет вполне определённый физический смысл.

2.3. Теория электролитической диссоциации



Рис. 2.4. С. Аррениус
(1859–1927)

Честь открытия физического смысла изотонического коэффициента принадлежит С. Аррениусу (Svante August Arrhenius) (рис. 2.4), создавшему в восьмидесятых годах XIX в. теорию электролитической диссоциации¹³.

Когда Аррениус приступал к этой работе, постоянство изотонического коэффициента было не единственным явлением, связанным с особенностями растворов-электролитов. В те времена уже была достаточно развита калориметрия и были измерены тепловые эффекты множества химических реакций. Не удивительно, что тепловые эффекты разных реакций были разными в зависимости от химической природы реагирующих веществ. Но совершенно удивительным был тот факт, что тепловой эффект всех реакций нейтрализации, т.е. взаимодействия кислот с основаниями, оказался одним и тем же, независимо от того, какие именно кислоты и какие именно основания (сильные или слабые) вступали в реакцию. Другой удивительный факт был обнаружен при исследовании реакции инверсии сахара – гидролитического расщепления сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы (рис. 2.5).

Реакция инверсии сахарозы протекает только в кислой среде, т.е. для неё необходимо наличие ионов водорода, которые являются катализаторами. Так вот, было обнаружено, что чем больше электропроводность кислоты, использованной для инверсии сахарозы, тем с большей скоростью протекает этот процесс, т.е. проявляется определённый параллелизм между такими разными параметрами, как каталитическая активность кислоты и её электропроводность.

¹³В 1903 г. С. Аррениус был удостоен Нобелевской премии по химии именно за создание теории электролитической диссоциации. Важнейшим вкладом Аррениуса в науку было также открытие температурной зависимости скорости химических реакций – уравнение Аррениуса.

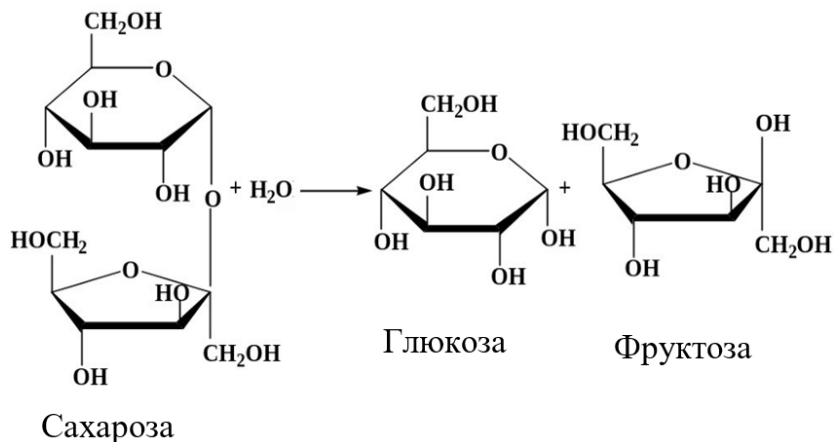
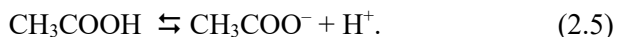


Рис. 2.5. Схема реакции гидролитического расщепления сахарозы

Такой же параллелизм был обнаружен и для других гидролитических реакций, например для гидролиза сложных эфиров.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса основывалась на трёх основных положениях.

1. При растворении веществ их молекулы самопроизвольно и обратимо распадаются (**диссоциируют**) на ионы. Например, при растворении уксусной кислоты в воде происходит образование ионов ацетата и водорода:



Это положение противоречило воззрениям Фарадея, который полагал, что диссоциация происходит только под действием электрического тока. При диссоциации образуются ионы, т.е. заряженные частицы, которые, однако, ведут себя в растворе как молекулы идеального газа, т.е. не взаимодействуют друг с другом.

2. Диссоциация молекул при растворении не обязательно является полной. Во многих случаях диссоциации подвергается только некоторая доля молекул α , названная **степенью диссоциации**.

По определению $0 < \alpha < 1$. Доля молекул, равная $(1 - \alpha)$, остаётся недиссоциированной. Таким образом, для примера раствора уксусной кислоты с общей концентрацией c концентрации ионов

ацетата $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и водорода $[\text{H}^+]$ будут равны $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c$, а концентрация недиссоциированной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha)c$.

Очевидно, что общая концентрация всех частиц в растворе будет составлять $(1 - \alpha)c + 2 \alpha c = c(1 + \alpha)$. Выражение $(1 + \alpha)$ показывает, во сколько раз общая молярная концентрация увеличивается за счёт диссоциации, т.е. оно эквивалентно изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа:

$$i = (1 + \alpha). \quad (2.6)$$

Если молекула при растворении диссоциирует не на два, а на другое количество ионов (n), то выражение для изотонического коэффициента принимает вид

$$i = 1 + \alpha(n - 1). \quad (2.6a)$$

3. Процесс электролитической диссоциации обратим, и к нему применим закон действующих масс. Для примера с диссоциацией уксусной кислоты этот закон принимает вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (2.7)$$

где K – константа диссоциации.

Во второй половине XIX в. в европейских лабораториях было принято вместо концентраций оперировать обратными величинами – разбавлением (или разведением) $V \equiv 1/c$. Уравнение (2.7) называют поэтому законом разведения и часто записывают в виде:

$$K = \left[\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right] \cdot \left[\frac{1}{V} \right]. \quad (2.7a)$$

Уравнения (2.7) и (2.7a) связывают, таким образом, три величины: константу равновесия K , концентрацию c и степень диссоциации α . При решении этого квадратного уравнения относительно α получается один положительный корень

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4c_0 \cdot K}}{2c_0}. \quad (2.8)$$

Анализ уравнения (2.8) показывает, что при бесконечном разведении ($c \rightarrow 0$) степень диссоциации при любом значении константы диссоциации стремится к единице. С ростом константы диссоциации степень диссоциации при постоянной концентрации увеличивается и при $K \rightarrow \infty$ всегда $\alpha \rightarrow 1$.

Рисунок 2.6 (график уравнения (2.8)) наглядно показывает, как изменяется степень диссоциации с ростом концентрации при разных значениях K .

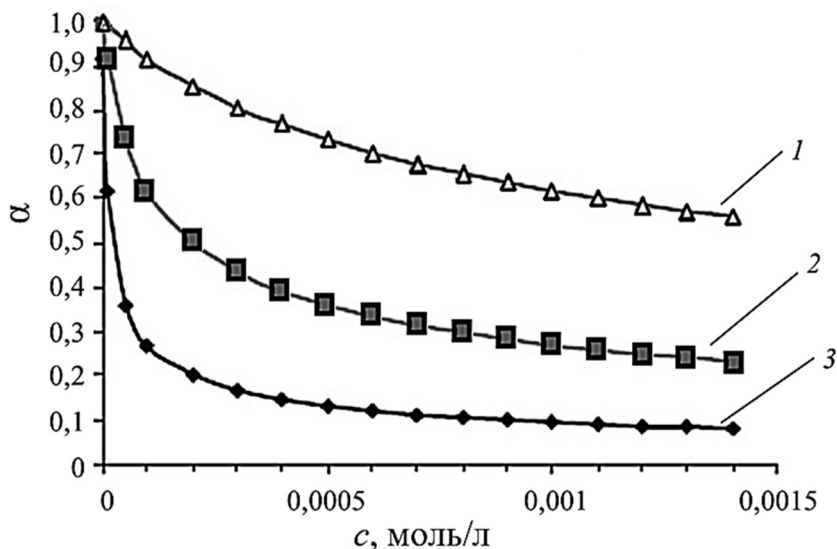


Рис. 2.6. Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора при значениях константы диссоциации:
 $1 - 10^{-3}$, $2 - 10^{-4}$, $3 - 10^{-5}$ моль/л

Для бинарного электролита, т.е. электролита, дающего при диссоциации два иона, константа диссоциации, как это следует из уравнения (2.7а), имеет размерность концентрации.

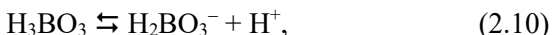
Если при диссоциации образуется больше чем два иона, то уравнения для закона действующих масс усложняются, но физический смысл при этом сохраняется.

В другом предельном случае, если константа диссоциации мала, то при не слишком низких концентрациях, когда $K^2 \ll 4Kc$, справедливо приближение

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{KV}, \quad (2.9)$$

которое очень облегчает расчёты степени диссоциации.

Для соединений с многозарядными ионами ионизация обычно протекает ступенчато. Например, при диссоциации борной кислоты вначале отщепляется один ион водорода и реализуется равновесие



которое характеризуется своей константой диссоциации (константой диссоциации первой ступени) $K_I = 5,84 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Ионы H_2BO_3^- , в свою очередь, участвуют в диссоциации по второй ступени



со своей константой диссоциации $K_{II} = 1,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Наконец, ионы HBO_3^{2-} диссоциируют по схеме



и константа диссоциации третьей ступени $K_{III} = 1,6 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Как видно, константы диссоциации разных ступеней могут значительно различаться. Например, для серной кислоты $K_I = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $K_{II} = 1,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л (различие почти в пять порядков величины). В концентрированных растворах серная кислота состоит почти исключительно из ионов H^+ и HSO_4^- .

Для ортофосфорной кислоты константы диссоциации составляют, соответственно, $K_I = 7,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $K_{II} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ моль/л и $K_{III} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ моль/л, так что ионы PO_4^{3-} можно наблюдать только в очень разбавленных растворах.

Теория электролитической диссоциации позволила по-новому взглянуть на кислоты и основания. В соответствии с этой теорией Й. Брёнстед (Johannes Nicolaus Brønsted) постулировал, что кислота (НА) определяется как соединение, при диссоциации которого образуются ионы водорода H^+ и кислотного остатка A^- (для простоты здесь рассматриваются только однозарядные ионы):



Соответственно, основания (МОН) – это соединения, образующие при диссоциации ион гидроксила OH^- и катион M^+ :



Константы диссоциации кислот и оснований часто обозначают как K_A и K_B .

Вода с точки зрения теории электролитической диссоциации – очень слабый электролит, диссоциирующий на ионы H^+ и OH^- . Константа диссоциации воды очень мала, так что концентрация ионов H^+ и OH^- в чистой воде тоже очень мала и при комнатной температуре составляет около 10^{-7} моль/л.

Поскольку концентрация ионов в чистой воде мала по сравнению с молярной концентрацией собственно воды (55,6 моль/л), то обычно вместо константы диссоциации воды $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ используют величину ионного произведения воды (K_W или K_B). $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

С. Сёренсен (Søren Peter Lauritz Sørensen) в 1909 г. ввёл понятие **водородного показателя pH** , как отрицательного десятичного логарифма концентрации ионов водорода: $pH \equiv -\lg[\text{H}^+]$, который оказался очень удобной характеристикой водных растворов. Аналогичным образом используются и другие характеристики, например: $pOH \equiv -\lg[\text{OH}^-]$, $pK_W \equiv -\lg[K_W]$ и т.д. Для воды, очевидно, $pH = pOH = \frac{1}{2} pK_W$.

С ростом температуры ионное произведение воды (как и остальные константы равновесия) увеличивается (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Зависимость ионного произведения воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
$-\lg K_W$	14,943	14,535	14,167	13,996	13,833	13,535	13,262	13,017	12,605	12,229

На рисунке 2.7 приведен график зависимости ионного произведения воды от температуры.

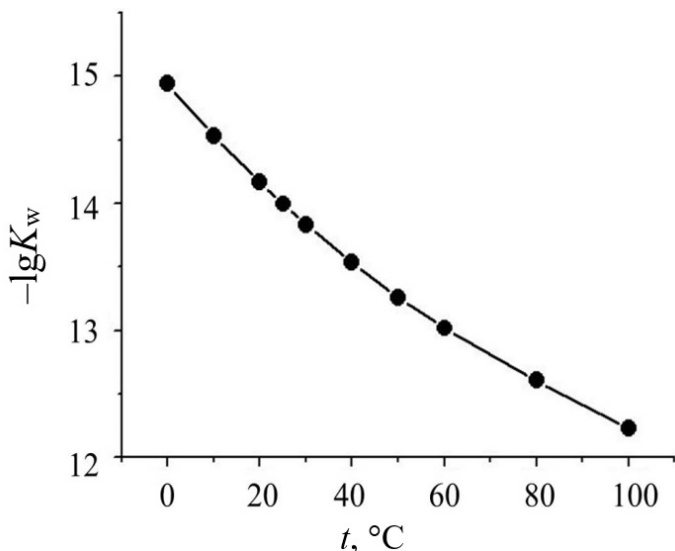
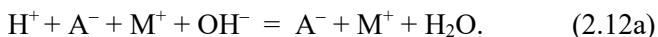


Рис. 2.7. Температурная зависимость ионного произведения воды

В рамках теории электролитической диссоциации реакция нейтрализации любой кислоты любым основанием сводится к образованию недиссоциированной воды:

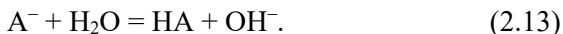


Или в ионном виде



Тепловой эффект образования воды из ионов H^+ и OH^- составляет $-55,9$ кДж/моль (при комнатной температуре совпадает с тепловым эффектом реакции нейтрализации и, разумеется, не зависит от присутствия других ионов (A^- и M^+)).

Соли слабых кислот или слабых оснований, которые с трудом подвергаются диссоциации и, следовательно, имеют малую константу диссоциации, склонны к гидролизу, т.е. к процессу, обратному нейтрализации. Для соли слабой кислоты и сильного основания, например для ацетата натрия, гидролиз проходит по уравнению



Этот процесс характеризуется константой равновесия, которая в данном случае называется константой гидролиза K_h (или K_T)

$$K_h = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}. \quad (2.14)$$

Очевидно, что в данном случае

$$K_h = K_w/K_A. \quad (2.15)$$

Физически ясно, что чем слабее кислота (чем меньше K_A), тем полнее протекает гидролиз (тем больше K_h).

Явления гидролиза и нейтрализации позволяют создавать так называемые **буферные растворы**, которые сохраняют неизменный рН даже при добавлении кислоты или щёлочи. Буферный раствор содержит, например, слабую кислоту и ее соль с сильным основанием $\text{HA} + \text{MA}$. В таком растворе содержатся молекулы недиссоциированной кислоты HA , ионы M^+ и A^- и незначительное количество ионов H^+ . При добавлении в такой раствор кислоты добавленные ионы H^+ связываются в недиссоциированную кислоту HA . При добавлении щёлочи добавляемые ионы гидроксила удаляются за счёт нейтрализации кислоты HA с образованием воды.

Теория электролитической диссоциации обосновала понятие произведения растворимости труднорастворимых соединений, находящихся в равновесии с растворами солей, содержащих одноименные ионы.

Итак, теория электролитической диссоциации позволила объяснить физический смысл подгоночного изотонического коэффициента, постоянство теплоты реакции нейтрализации, параллелизм между электропроводностью кислот (симбатной с их концентрацией) и их каталитическим действием. Теория электролитической диссоциации явилась основой современной аналитической химии неорганических соединений (ионных систем). Успехи теории электролитической диссоциации вполне адекватны её высокой оценке.

В то же время уже современники отмечали серьёзные недостатки этой теории, главным из которых были ограниченные рамки её применимости. Теория оказалась хорошо применима только к разбавленным растворам слабых электролитов (электролитов, характеризующихся очень малыми значениями константы диссоциации).

Для концентрированных растворов слабых электролитов и для растворов сильных электролитов почти любой концентрации теория не работала, т.е. в этих случаях «константа» диссоциации изменялась с изменением концентрации, что противоречит основным положениям теории. Для иллюстрации в табл. 2.2 приведены экспериментальные значения констант диссоциации уксусной кислоты (слабый электролит) и хлорида калия (сильный электролит) для растворов разных концентраций.

Таблица 2.2

**Константы диссоциации (K) уксусной кислоты
и хлорида калия в растворах разных концентраций (c)**

c , моль/л	0,0001	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$1,751 \cdot 10^{-5}$	$1,751 \cdot 10^{-5}$	—	$1,740 \cdot 10^{-5}$	$1,700 \cdot 10^{-5}$	$1,653 \cdot 10^{-5}$
K_{KCl}	0,0128	0,0456	0,1510	—	0,5349	—

Недостатки теории Аррениуса были вызваны двумя серьезными упущениями. Во-первых, эта теория полностью игнорировала взаимодействие ионов в растворе с молекулами растворителя (ион-дипольное взаимодействие), хотя сам факт такого взаимодействия следовал хотя бы из значительных тепловых эффектов при образовании растворов. Из школьного курса, например, известно, как сильно разогревается раствор при растворении серной кислоты в воде. Во-вторых, теория игнорировала простое электростатическое взаимодействие ионов как заряженных частиц. И вообще, теория никак не объясняла причину диссоциации молекул на ионы.

2.4. Сильные и слабые электролиты. Сольватация

Утверждение из школьного курса «все тела состоят из молекул» вводится, когда учащиеся еще не знакомы со многими понятиями. На самом деле, кроме тел, состоящих из молекул, есть множество тел, которые состоят из атомов, например идеальные газы,

и из ионов (большинство неорганических кристаллов). При образовании растворов в них появляются ионы или за счёт процесса диссоциации, или за счёт разрушения кристаллической решётки. Например, при растворении в воде хлористого водорода происходит его диссоциация



Вещества, распадающиеся на ионы при диссоциации, называются **ионогенами**. Очевидно, что процесс (2.16) требует некоторой затраты энергии на разрыв химической связи H–Cl в молекуле хлористого водорода. Вещества, состоящие из ионов, называются **ионофорами**. При растворении таких веществ, например, хлористого натрия, отдельные ионы переходят в раствор, и при этом затрачивается энергия на разрушение кристаллической решётки.

Во времена, когда обсуждалась теория электролитической диссоциации Аррениуса и когда многие учёные критиковали эту теорию за неучёт взаимодействия ионов с молекулами растворителя, буквально в воздухе носилась идея о том, что этой энергии ион-дипольного взаимодействия может быть достаточно для разрыва химической связи в молекулах ионогенов и для разрушения кристаллической решётки ионофоров. Для проверки этой идеи необходимо количественно сопоставить энергию ион-дипольного взаимодействия и энергию, например, разрушения кристаллической решётки.

Удобный модельный подход для оценки указанных величин создал выдающийся немецкий физик М. Борн (Max Born)¹⁴ (рис. 2.8).

М. Борн принимал, что энергия разрушения кристаллической решётки равна работе по разведению одного моля ионов на бесконечное расстояние в вакууме. Предполагалось, что ионы в решётке удерживаются только силами электростатического взаимодействия.



Рис. 2.8. М. Борн
(1882–1970)

¹⁴ М. Борн – лауреат Нобелевской премии по физике за 1954 г.

Сила притяжения двух разноименных ионов зависит от расстояния между ними (точнее, между их центрами) r и в соответствии с законом Кулона равна

$$F = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (2.17)$$

где z – валентность иона; e_0 – заряд электрона ($e_0 = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11}$ Ф/м), а знак «минус» в уравнении (2.17) соответствует притяжению между ионами. Для простоты здесь рассмотрен случай с двумя ионами одинаковой валентности с точностью до знака.

Если бы ионы были математическими точками, то в соответствии с уравнением (2.17) они сближались бы до соударения, поскольку по мере уменьшения расстояния сближающая сила увеличивается. Однако, если рассматривать планетарную модель атома как положительно заряженное ядро и отрицательную (электронную) оболочку, то становится ясно, что по мере сближения ионов на некоторых расстояниях начинает проявляться электростатическое отталкивание одноименно заряженных электронных оболочек. И сила этого отталкивания резко возрастает с уменьшением расстояния между ионами. Закон, связывающий эту силу отталкивания F с расстоянием r может быть записан следующим образом:

$$F = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad (2.18)$$

где n – постоянная, характерная для каждого кристаллического вещества; B – постоянная, смысл которой станет ясен несколько позже. Суммарная сила, действующая между двумя ионами, равна

$$F = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}. \quad (2.19)$$

На некотором расстоянии r_0 сила отталкивания становится равной силе притяжения. Именно это расстояние является равновесным расстоянием между соседними ионами в кристалле:

$$\frac{z^2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = \frac{B}{r_0^{n+1}}. \quad (2.20)$$

Из уравнения (2.20) следует, что

$$B = \frac{z^2 e_0^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}. \quad (2.21)$$

По определению сила, действующая между двумя частицами, равна производной от энергии системы по расстоянию

$$F = -\frac{dU}{dr}. \quad (2.22)$$

На расстоянии r_0 (т.е. в условиях равновесия ионов) $F = 0$, и энергия U системы минимальна. Схематично зависимость энергии системы из двух разноименно заряженных ионов от расстояния между ними показана на рис. 2.9.

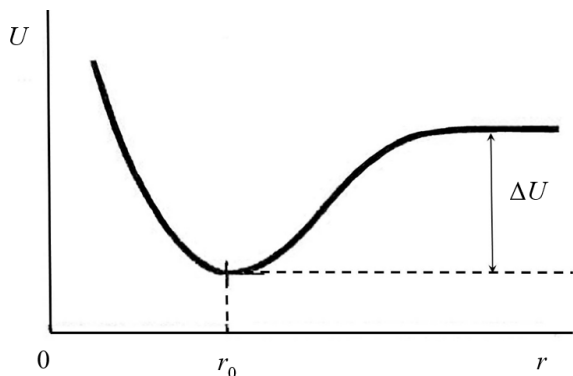


Рис. 2.9. Зависимость энергии системы из двух ионов от расстояния между ними

Интегрируя величину силы F от равновесного расстояния r_0 до бесконечности, можно вычислить искомое изменение энергии при разведении ионов на бесконечное расстояние:

$$\Delta U = \int_{r_0}^{\infty} F dr = \frac{z^2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n}. \quad (2.23)$$

С учётом уравнения (2.21) для работы перемещения ионов в бесконечность получаем

$$\Delta U = \frac{z^2 e_0^2 (1 - 1/n)}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (2.24)$$

Уравнение (2.24) относится к одной паре ионов. Для перехода к энергии кристаллической решётки в расчёте на 1 моль надо значение ΔU умножить на число Авогадро N_A и учесть взаимодействие со всеми остальными ионами, которое определяется кристаллографией. Для этого учёта надо ΔU умножить ещё на один параметр – **константу Маделунга A** . Константу Маделунга для каждого типа кристаллических решёток вычисляют с помощью рядов. Например, для гранецентрированной кубической решётки типа NaCl (к этому же типу относятся кристаллические решётки AgCl, CdO, PbS, KBr, MgO) константа Маделунга равна 1,747558. Для кристаллической решётки типа CsCl $A = 1,763$, для решётки типа ZnS $A = 1,641$. Значение показателя n находят из данных по сжимаемости. Например, для NaCl $n = 7,5$. Обычные значения n находятся в пределах от 5 до 12. Равновесные расстояния находят из данных рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, энергия кристаллической решётки, рассчитанная по модельному методу Борна, составляет

$$\Delta G = \frac{N_A A z^2 e_0^2 (1 - 1/n)}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (2.25)$$

Вычисленное по этому уравнению значение ΔG для NaCl составляет 762 кДж/моль.

Энтальпию разрушения кристаллической решётки ΔH можно оценить из экспериментальных термохимических данных. Для NaCl оказалось, что $\Delta H = 772$ кДж/моль. Значения энтальпии разрушения других кристаллических решёток приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Энтальпия разрушения кристаллических решёток некоторых галогенидов щелочных металлов

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, энергию разрушения кристаллической решётки надо сравнить с энергией, которая выделяется при взаимодействии иона с растворителем. Само по себе это взаимодействие называется *сольватацией*, а если в качестве растворителя выступает вода – *гидратацией*. Для оценки энергии сольватации М. Борн предложил модельный метод, основанный опять-таки исключительно на учёте электростатического взаимодействия. В рамках этого метода энергия сольватации рассматривается как энергетический эффект при переносе одного моля ионов (конечно, моль ионов одного сорта – величина гипотетическая) из вакуума в данный растворитель. Метод Борна рассматривает ситуацию, когда можно пренебречь электростатическим взаимодействием между ионами, т.е. раствор считается бесконечно разбавленным.

В модели Борна ион рассматривается как заряженный шарик радиуса r_i , а растворитель – как сплошная среда с диэлектрической постоянной ϵ . Процесс переноса иллюстрируется рис. 2.10.

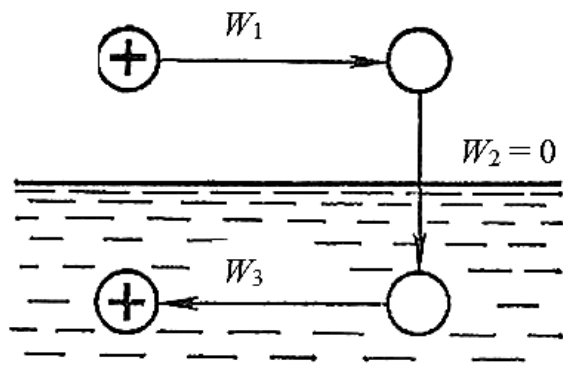


Рис. 2.10. Схема, поясняющая модель Борна для переноса одного иона из вакуума в растворитель

Перенос иона разбивается на три стадии. На первой стадии производится разряд шарика в вакууме с образованием нейтрального шарика. На второй стадии нейтральный шарик погружается в растворитель. На третьей стадии этот шарик заряжается в среде растворителя.

По закону Кулона работа разряда иона с зарядом ze_0 в вакууме определяется уравнением

$$W_1 = -\frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (2.26)$$

Работа перемещения незаряженного шарика в растворитель равна нулю, поскольку в данной модели учитываются только электростатические взаимодействия:

$$W_2 = 0. \quad (2.27)$$

Наконец, работа присоединения к шарiku заряда ze_0 в среде с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ равна

$$W_3 = -\frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}. \quad (2.28)$$

Алгебраическая сумма $W_1 + W_2 + W_3$ позволяет вычислить свободную энергию сольватации ΔG_s в расчёте на 1 моль:

$$\Delta G_s = N_A (W_1 + W_2 + W_3) = -\frac{N_A z^2 e_0^2 (1 - 1/\epsilon)}{8\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (2.29)$$

Как видно, уравнение (2.29) для энергии сольватации очень похоже на уравнение (2.25) для энергии кристаллической решётки. Учитывая, что равновесное расстояние между ионами в кристаллической решётке r_0 по порядку близко к удвоенному радиусу иона r_i , что константа Маделунга A не слишком отличается от единицы, а относительная диэлектрическая проницаемость растворителей достаточно велика, так что $(1 - 1/\epsilon)$ также мало отличается от единицы, можно сделать вывод, что энергия сольватации сопоставима с энергией разрушения кристаллической решётки. Следовательно, именно сольватация может обеспечить растворимость кристаллических веществ. По порядку величин энергия кристаллической решётки сопоставима с энергией разрыва ковалентных связей, так что сольватация может обеспечить также и диссоциативное растворение ионогенов.

Энергия сольватации сопоставима, но не строго равна энергии разрушения кристаллической решётки. Различие между этими величинами приводит к тому, что при растворении разных веществ

наблюдаются тепловые эффекты: раствор нагревается, если энергия сольватации превышает энергию разрушения кристаллической решётки, и охлаждается при обратном соотношении этих энергий. Примером может служить растворение нитратов щелочных металлов, при котором раствор сильно охлаждается, поскольку недостающая энергия берётся просто из окружающей среды.

В модели Борна для расчёта энергии сольватации существенным упрощением было игнорирование существования некоторого скачка потенциала на границе воздух (или вакуум)–раствор, так называемого поверхностного потенциала χ . Влияние этого скачка потенциалов на оценку энергии сольватации можно пояснить на примере некоего мысленного эксперимента, схема которого приведена на рис. 2.11.

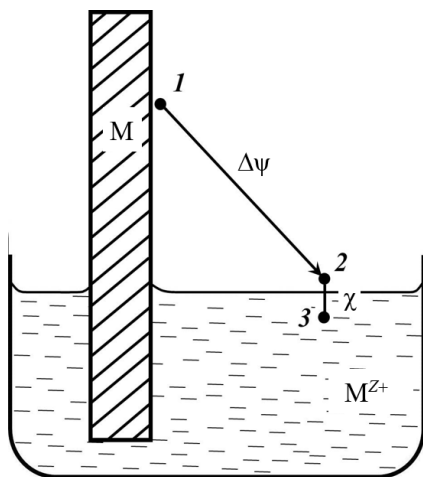


Рис. 2.11. Схема эксперимента для определения энергии сольватации

В соответствии с рис. 2.11 металл M погружен в раствор соли этого металла, т.е. в раствор, содержащий катионы M^{Z+} . Если между металлом M и раствором установилось электрохимическое равновесие, то работа переноса иона M^{Z+} через границу металл–раствор равна нулю. В противном случае нарушился бы закон сохранения энергии.

В мысленном эксперименте проводится следующий цикл. Испаряется верхняя часть металла М в количестве 1 моль. В результате в области, соответствующей точке 1, образуется 1 моль атомов металла М и будет израсходована энергия испарения (или энергия сублимации) ΔG_{subl} . Затем ионизируем все эти атомы с образованием в точке 1 одного моля ионов M^{Z+} , на что будет затрачена энергия ионизации ΔG_{ion} . При ионизации возникнут электроны, которые будут возвращены в металл, и при этом создастся выигрыш энергии, равный $z\omega$, где ω – работа выхода электрона из металла М. Далее переведём ионы M^{Z+} из точки 1 вблизи поверхности металла в точку 2 вблизи поверхности раствора.

Между точками 1 и 2 существует измеряемая разность потенциалов $\Delta\psi$, называемая Вольта-потенциалом. На преодоление этой разности потенциалов при перемещении 1 моля ионов M^{Z+} будет затрачена работа $zF\Delta\psi$. Теперь внесём эти ионы в раствор, т.е. переместим их из точки 2 в точку 3. При этом переносе будет затрачена реальная энергия сольватации $\Delta G_s^{\text{реал}}$ и перенесенные ионы в растворе окажутся в электрохимическом равновесии с металлом. Мысленный цикл замкнётся.

По закону Гесса (Germain Heinrich Hess)¹⁵, являющимся одним из выражений закона сохранения энергии, работа замкнутого цикла равна нулю:

$$\Delta G_{\text{subl}} + \Delta G_{\text{ion}} - z\omega + zF\Delta\psi + \Delta G_s^{\text{реал}} = 0 \quad (2.30)$$

и, следовательно,

$$\Delta G_s^{\text{реал}} = -\Delta G_{\text{subl}} - \Delta G_{\text{ion}} + z\omega - zF\Delta\psi. \quad (2.30a)$$

Все величины, входящие в правую часть уравнения (2.30a), доступны надёжному экспериментальному определению, что позволяет вычислить реальную энергию сольватации отдельных ионов.

Существенно, что перенос иона (заряженной частицы) из точки 2 в точку 3 сопровождается энергетическим эффектом, включающим как работу преодоления разности потенциалов χ , так и

¹⁵ Герман Гесс родился в Женеве, но большую часть жизни работал в Санкт-Петербурге.

собственно ион-дипольное взаимодействие. Изменение энергии, обусловленное этим ион-дипольным взаимодействием, представляет так называемую химическую энергию сольватации $\Delta G_s^{\text{хим}}$. Очевидно, что

$$\Delta G_s^{\text{реал}} = \Delta G_s^{\text{хим}} + zF\chi. \quad (2.31)$$

Экспериментально можно определить только реальную энергию сольватации иона, поскольку определение поверхностного потенциала принципиально невозможно (хотя возможна приближенная оценка). В то же время все модельные расчёты, в том числе по модели Борна, дают химическую энергию сольватации.

Уравнение (2.31) относится к индивидуальному иону. Для оценки энергии сольватации соли (кислоты, основания) следует суммировать уравнения для отдельных ионов.

Поскольку раствор всегда электронейтрален, т.е. общий заряд анионов с точностью до знака совпадает с общим зарядом катионов, реальная энергия сольватации соли совпадает с её химической энергией сольватации.

Процесс растворения ионных веществ сопровождается не только энергетическими эффектами, но и определённым изменением структуры и некоторых свойств растворителя. Поскольку молекулы растворителя являются диполями, при введении в раствор ионов происходит определённая ориентация диполей растворителя и их деформация (увеличение дипольного момента).

Часть молекул растворителя прочно связывается с ионами, соответственно, уменьшаются удельный объём и диэлектрическая постоянная.

Ионы в растворе, так же как и молекулы растворителя, находятся в непрерывном тепловом хаотическом движении. В результате структура раствора оказывается довольно сложной. Очень упрощённая схема участка раствора около иона показана на рис. 2.12.

Некоторая часть дипольных молекул растворителя оказывается прочно связанной с ионом, образуя прочную сольватную оболочку (1 на рис. 2.12).

Среднее число таких молекул называется **числом сольватации** (**числом гидратации** для водных растворов). Определённая

часть молекул растворителя вероятно большое время находятся вблизи иона (2 на рис. 2.12). Суммарное количество таких молекул и молекул, входящих в прочную оболочку, называется *координационным числом*.

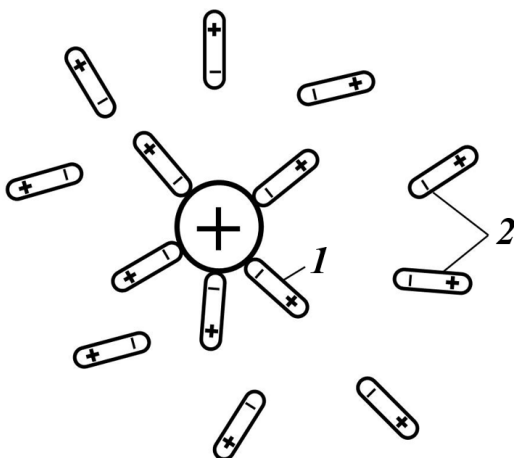


Рис. 2.12. Схема участка раствора около катиона

Описанная в данной главе картина относится только к ион-дипольному взаимодействию, обусловленному чисто электростатическими силами. Более сложный случай представляет ион-дипольное взаимодействие при образовании комплексных ионов с нейтральными молекулами. Но разбор этого случая выходит за рамки настоящего учебника.

2.5. Понятие активности. Теория Дебая и Гюккеля

Теория электролитической диссоциации успешно объяснила отклонения коллигативных свойств разбавленных растворов слабых электролитов от свойств растворов-неэлектролитов увеличением количества частиц в растворе за счёт частичной диссоциации.

Было установлено, однако, что коллигативные свойства растворов сильных электролитов, которые диссоциированы практически нацело, тоже отличаются от свойств, описываемых законами Рауля, даже с учётом реального количества частиц (ионов) в растворе. Были высказаны предположения, что эти отличия обусловлены разными взаимодействиями между растворёнными частицами.

В очень разбавленных растворах, когда ионы находятся на относительно больших расстояниях друг от друга, их взаимодействие остаётся чисто электростатическим, причём для разноименно заряженных ионов оно имеет характер притяжения, а для одноименно заряженных – характер отталкивания. По мере роста концентрации и сближения ионов всё сильнее проявляется ион-дипольное взаимодействие, а сольватированные ионы, даже разноименные, проявляют некоторое отталкивание. Более того, даже в не слишком разбавленных растворах неэлектролитов также проявляется некоторое взаимодействие и наблюдаются отклонения от законов Рауля. Отклонения от законов Рауля формально соответствуют кажушемуся изменению числа частиц в растворе. Отталкивание приводит к эффекту кажущегося увеличения числа частиц, притяжение приводит к эффекту кажущегося уменьшения числа частиц.

Подобно тому как Я. Вант-Гофф ввёл понятие изотонического коэффициента для того, чтобы согласовать коллигативные свойства растворов электролитов с классической теорией, Г. Льюис (Gilbert Newton Lewis) (рис. 2.13) ввёл понятие активности для формального учёта взаимодействия частиц в растворе.



Рис. 2.13. Г.Н. Льюис (1875–1946)

Активность по Льюису – формальная величина, которую нужно использовать вместо концентрации для описания свойств реальных растворов. Отношение активности a к концентрации c определяется как **коэффициент активности** γ :

$$a = \gamma c. \quad (2.32)$$

Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального, в идеальном растворе $\gamma = 1$. Отклонения от идеальности могут быть обусловлены различными взаимодействиями, причём взаимодействие типа отталкивания приводит к росту коэффициента активности, а взаимодействие в виде притяжения – к уменьшению.

Активность может быть определена экспериментально, например эбулиоскопическими или криоскопическими измерениями, с большой точностью. Активность изменяется с изменением концентрации раствора, причём характер этих изменений разный для растворов-электролитов и растворов-неэлектролитов (рис. 2.14).

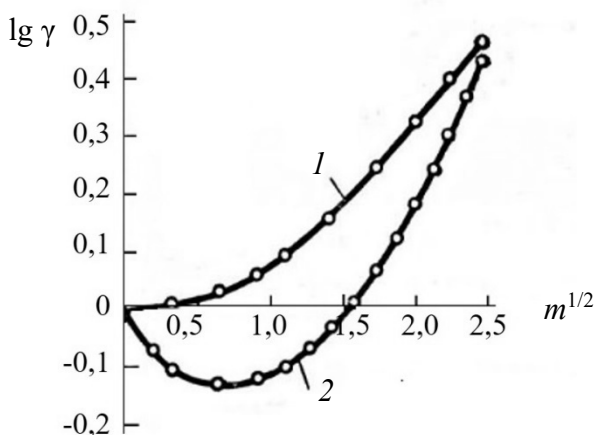


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента активности γ от моляльной концентрации m для растворов сахарозы (1) и хлорида лития (2)

Коэффициент активности неэлектролита непрерывно растёт с увеличением концентрации, тогда как для электролита он вначале снижается, затем проходит через минимум и лишь при относительно высоких концентрациях начинает увеличиваться. Следовательно, в растворах неэлектролитов при любых концентрациях проявляется отталкивание между растворёнными частицами, а в растворах электролитов при малых концентрациях превалирует

притяжение между частицами, а затем с ростом концентрации всё сильнее проявляется отталкивание и при некоторой концентрации эффекты притяжения и отталкивания компенсируются (коэффициент активности становится равным единице), а при дальнейшем увеличении концентрации превалирует эффект отталкивания.

Задачу о зависимости коэффициентов активности электролитов от концентрации решили П. Дебай (Peter Joseph Wilhelm Debye)¹⁶ и Э. Гюккель (Erich Armand Arthur Joseph Hückel) (рис. 2.15), создавшие в 1923 году *теорию сильных электролитов*.

Чтобы описать ион-ионное взаимодействие в растворе нужно знать пространственное распределение ионов и природу сил, действующих между ионами. В своей теории П. Дебай и Э. Гюккель постарались максимально упростить картину. Они принимали, что сильный электролит всегда нацело диссоциирован ($\alpha = 1$), а растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Ионы взаимодействуют между собой только электростатически, т.е. силы взаимодействия описываются законом Кулона. Для расчёта энергии взаимодействия между всеми ионами авторы использовали остроумный приём. Из всего множества ионов, находящихся в непрерывном хаотическом движении, выбирается один ион, который рассматривается как неподвижный, т.е. на нём закрепляется центр сферической системы координат. Этот ион называли центральным ионом. Ясно, что электростатические силы заставляют



Рис. 2.15а. П. Дебай
(1884–1966)



Рис. 2.15б. Э. Гюккель
(1896–1980)

¹⁶ П. Дебай – лауреат Нобелевской премии по химии за 1936 г.

создавать около него некоторый вероятностный избыток противоположных и некоторый недостаток одноименных ионов (рис. 2.16а), тогда как тепловое движение стремится равномерно распределить все ионы. Поскольку электростатические силы убывают по мере отдаления от центрального иона, неравномерность распределения ионов будет увеличиваться по мере приближения к этому иону. По описанию Дебая и Гюккеля центральный ион окружён *ионной атмосферой* противоположного знака.

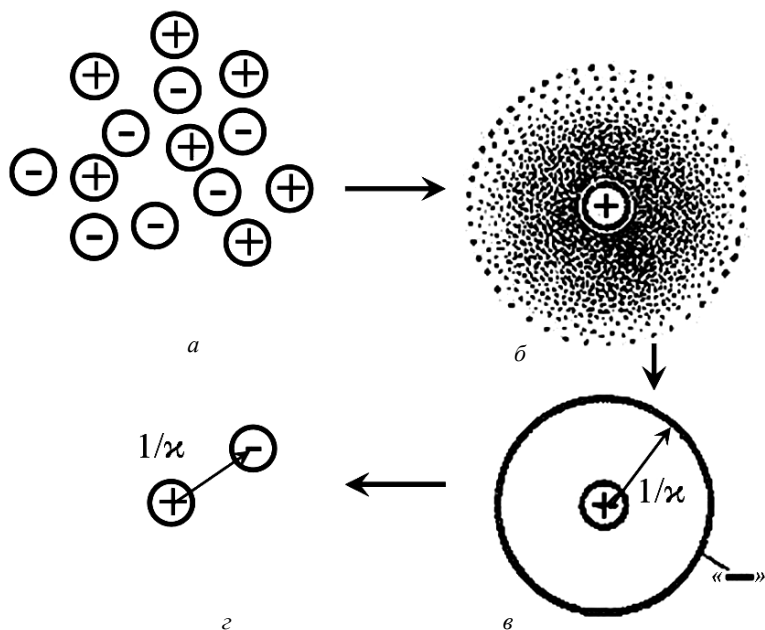


Рис. 2.16. Схема, поясняющая расчёты по теории Дебая–Гюккеля

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды ионов как бы размазываются в пространстве, создавая вместо индивидуальных ионов некоторое облако размазанного заряда с плотностью заряда ρ , уменьшающейся по мере отдаления от центрального иона (рис. 2.16б). Очевидно, что общий заряд ионной атмосферы равен по абсолютной величине заряду центрального иона ze_0 .

Не вдаваясь в математические подробности, отметим, что ионная атмосфера оказывает на центральный ион в точности такое же влияние, какое оказывала бы на него тонкая сферическая оболочка, в которой сосредоточены все заряды ионной атмосферы и которая имеет определённый радиус $1/\kappa$ (рис. 2.16в). Величина $1/\kappa$, играющая решающую роль в теории Дебая–Гюккеля, называется **радиусом ионной атмосферы**. Более того, электростатическое взаимодействие центрального иона с ионной атмосферой можно свести к взаимодействию двух точечных зарядов, находящихся на расстоянии $1/\kappa$ (рис. 2.16г). Остаётся только найти это расстояние.

Для вычисления $1/\kappa$ Дебай и Гюккель воспользовались уравнением Пуассона, которое связывает объёмную плотность заряда ρ с распределением потенциала φ по расстоянию r . В сферической системе координат уравнение Пуассона имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.33)$$

Ясно, что плотность заряда ρ , создаваемого ионами с концентрацией n_i выраженной, например, в см^{-3} , равна

$$\rho = \sum n_i z_i e_0. \quad (2.34)$$

Ионы находятся в электрическом поле центрального иона и распределяются там по закону Больцмана (Ludwig Eduard Boltzmann):

$$n_i = n_{i0} e^{\left(\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)}, \quad (2.35)$$

где n_{i0} — средняя концентрация ионов данного вида.

Следовательно,

$$\rho = \sum z_i e_0 n_{i0} e^{\left(\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)}. \quad (2.36)$$

Подстановка (2.36) в уравнение (2.33) даёт основное уравнение Пуассона, в котором вместо средней плотности заряда фигурирует распределение локальных концентраций

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\sum z_i e_0 n_{i0} e^{\left(\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)}}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (2.37)$$

Интегрирование уравнения (2.37) представляет определённую сложность, поэтому Дебай и Гюккель воспользовались разложением экспоненты в степенной ряд Тейлора и отбросили все члены этого ряда, кроме двух первых. Такое приближение соответствует условиям сильного разбавления раствора. В этом случае уравнение (2.37) преобразуется в

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \kappa \varphi, \quad (2.38)$$

где

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2}. \quad (2.39)$$

Так рассчитывается радиус ионной атмосферы для сильно разбавленных растворов.

Для электрохимиков более привычно использовать молярные концентрации c вместо n

$$n = cN_A. \quad (2.40)$$

Как видно, радиус ионной атмосферы определяется как концентрацией ионов, так и их зарядом: увеличение обеих этих величин приводит к увеличению κ , т.е. к уменьшению радиуса ионной атмосферы $1/\kappa$. Г. Льюис ввёл удобное понятие ионной силы раствора I , учитывающей концентрацию и заряд ионов:

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (2.41)$$

Ионная сила раствора, таким образом, никак не связана с природой ионов, а только с их зарядом. Для так называемых 1,1-валентных электролитов, например для NaCl, ионная сила раствора с концентрацией c равна $I = \frac{1}{2} [c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2] = c$. Для 3,1-валентных электролитов, например для FeCl₃, ионная сила раствора с той же концентрацией составляет $I = \frac{1}{2} [c \cdot 3^2 + 3c \cdot 1^2] = 6c$. Для 1,4-валентного электролита, например для K₄[Fe(CN)₆], $I = \frac{1}{2} [4c \cdot 1^2 + c \cdot 4^2] = 10c$. Для 3,2-валентного электролита, например, для Al₂(SO₄)₃, $I = \frac{1}{2} [2c \cdot 3^2 + 3c \cdot 2^2] = 15c$.

Оперируя понятием ионной силы, основное уравнение теории Дебая и Гюккеля можно выразить в очень простом виде:

$$\kappa \equiv \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} 2N_A I} . \quad (2.42)$$

Теперь есть возможность рассчитать электростатическую энергию взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \pi \kappa}{8 \varepsilon \varepsilon_0} . \quad (2.43)$$

Умножение на число Авогадро даёт энергию взаимодействия всех ионов в расчёте на 1 моль. Именно эта энергия по замыслу Дебая и Гюккеля и обуславливает отклонение свойств раствора от идеальности, т.е. отличие коэффициента активности от единицы:

$$RT \ln \gamma = N_A \Delta U . \quad (2.44)$$

Решая уравнение (2.44) относительно коэффициента активности с учётом соотношений (2.43) и (2.42) и переходя к десятичным логарифмам, получаем **предельный закон** (или **первое приближение теории**) Дебая и Гюккеля:

$$\lg \gamma = -\frac{N_A z_i^2 e_0^2 \pi}{2,3 RT} \frac{1}{8 \varepsilon \varepsilon_0} \sqrt{\frac{2 N_A I e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}} . \quad (2.45)$$

Выражение (2.45) содержит множество табличных величин, которые обычно объединяют в сомножитель h , и тогда выражение (2.45) упрощается до

$$\lg \gamma = -z_i^2 h \sqrt{I} , \quad (2.46)$$

причём

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} (\text{л/моль})^{1/2} \text{К}^{3/2} . \quad (2.47)$$

Важно, что предельный закон не содержит никаких эмпирических параметров. В соответствии с этим законом логарифм коэффициента активности должен линейно уменьшаться с ростом корня из концентрации, что хорошо оправдывается на опыте для достаточно

разбавленных растворов (прямая 1 на рис. 2.17, где приведены экспериментальные данные для зависимости коэффициента активности растворов хлорида натрия от концентрации, а также предсказания теории Дебая–Гюккеля).

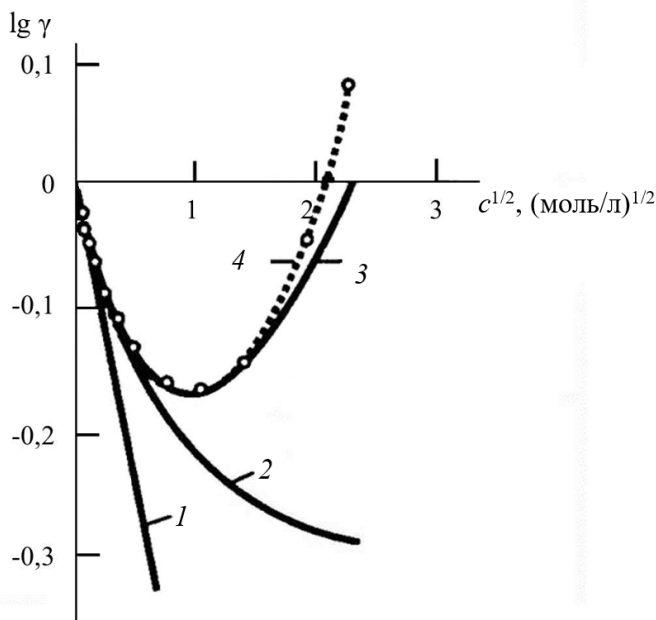


Рис. 2.17. Зависимость среднего коэффициента активности γ от концентрации c в водных растворах хлорида натрия:

1 – предельный закон Дебая–Гюккеля,
2 – второе, 3 – третье, 4 – четвёртое приближение теории Дебая–Гюккеля,
точки – экспериментальные данные

Видно, что предельный закон очень хорошо описывает ситуацию при концентрации раствора менее 0,03 М ($\sqrt{c} < 0,17$). При более высоких концентрациях предсказания предельного закона сильно отклоняются от реальности по следующим причинам: 1) ионы рассматриваются как математические точки, т.е. не учитывается их размер, по этой же причине считается, что заряд ионов равномерно размазан в ионной атмосфере и справедливо уравнение

Пуассона (2.33); 2) при разложении экспоненты уравнения (2.37) в ряд пренебрежение высшими членами ряда приводит к увеличению погрешности для не слишком разбавленных растворов; 3) диэлектрическая проницаемость раствора не совпадает с диэлектрической проницаемостью растворителя, и это различие увеличивается с ростом концентрации раствора, т.е. со связыванием молекул растворителя в сольватных оболочках.

Учёт этих особенностей позволил «подправить» предельный закон, и этот учёт проходил в несколько стадий. Прежде всего сами авторы учли собственные размеры ионов и получили так называемое *второе приближение* теории. В окончательном виде уравнение второго приближения имеет вид:

$$\lg \gamma = -\frac{z_i^2 h \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}. \quad (2.48)$$

Здесь a – размер иона, а параметр B определяется как комбинация величин, имеющих строгую физическую природу:

$$\begin{aligned} B &= e_0 \cdot \sqrt{\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon \epsilon_0 kT}} = \\ &= 1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon T}} = \\ &= \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л / моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Характерный размер иона $a \approx 3 \text{ \AA}$. Для водных растворов при комнатной температуре $aB \approx 1$, что очень удобно для оценочных расчётов. Как видно из рис. 2.17, второе приближение теории Дебая–Гюккеля хорошо описывает эксперимент уже до концентрации около 0,25 М.

Для того чтобы теория сильных электролитов учитывала рост отталкивательного взаимодействия при увеличении концентрации (когда большая доля молекул растворителя связана в сольватных оболочках и добавление новых порций ионов сопровождается разрушением этих оболочек и преодолением сил ион-дипольного взаимодействия) в

уравнение второго приближения было добавлено эмпирическое слагаемое, пропорциональное ионной силе. Получающееся *третье приближение* имеет вид:

$$\lg \gamma = -\frac{z_i^2 h \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI. \quad (2.50)$$

Здесь C – эмпирическая константа, имеющая смысл подгоночного параметра. Как видно из рис. 2.17 (кривая 3), третье приближение теории Дебая–Гюккеля уже хорошо описывает экспериментальные данные в достаточно широком диапазоне концентраций.

Ещё лучшее совпадение с экспериментом получается для *четвёртого приближения*

$$\lg \gamma = -\frac{z_i^2 h \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2. \quad (2.51)$$

Уравнение (2.51), график которого изображён пунктирной линией 4 на рис. 2.17, было выведено Харнедом (H.S. Harned) и Оуэном (B.V. Owen). Как видно, уравнение четвёртого приближения очень хорошо описывает свойства растворов с концентрацией в несколько моль/л, но, к сожалению, подгоночные константы C и D в данном случае не имеют чёткого физического смысла.

В не слишком разбавленных растворах сильных электролитов может проявляться интересное явление, не учитываемое явно в теории Дебая–Гюккеля. В таких растворах противоположно заряженные ионы на какое-то время могут приблизиться на такие расстояния, на которых энергия их электростатического притяжения превысит энергию их теплового движения. В результате образуется некая новая частица (*ассоциат*), получившая название *ионной пары*. В симметричных электролитах, в которых заряд аниона и катиона одинаков по абсолютной величине, ионная пара представляет собой нейтральную частицу. Ионные пары находятся в динамическом равновесии с отдельными ионами в растворе. В результате время существования каждой конкретной ионной пары невелико, однако статистически в любой момент времени некоторая часть ионов находится в связанном состоянии, так что среднее количество свободных ионов оказывается меньше, чем общее

количество ионов. Из общих соображений ясно, что вероятность образования ионных пар увеличивается при увеличении зарядов ионов и уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя.

Ионные ассоциаты по своей структуре могут быть различными. В одних случаях катион и анион могут находиться в непосредственном контакте друг с другом (*контактные ионные пары*). В других случаях в непосредственном контакте находятся ионы, сохранившие только плотную сольватную оболочку (*сольватированные ионные пары*). Возможны случаи образования так называемых рыхлых ионных пар, в которых между ионами находится значительное неопределённое количество молекул растворителя.

В более концентрированных растворах возрастает вероятность образования более сложных ассоциатов, в частности тройников, состоящих из одного аниона и двух катионов или одного катиона и двух анионов. Тройники, естественно, являются заряженными частицами, но их «удельный» заряд меньше, чем заряд индивидуального иона. Возможно также образование ещё более сложных ассоциатов. Так, квадруполь, состоящий из двух анионов и двух катионов, опять-таки является в целом нейтральными частицами.

Как бы то ни было, теория Дебая и Гюккеля в настоящее время наилучшим образом описывает свойства сильных электролитов.

2.6. Электропроводность и числа переноса

В состоянии покоя, т.е. без каких-либо внешних воздействий, ионы в электролите непрерывно участвуют в хаотическом движении. Хаотический характер теплового движения приводит к тому, что в объёме электролита не происходит никакого направленного перемещения ионов. Направленное перемещение ионов возможно по трём механизмам: *конвективный перенос* под действием механических сил, *диффузия* в результате различия концентраций вещества в разных точках электролита и *миграция* – направленное движение ионов во внешнем электрическом поле. Простой и

наглядный пример конвективного переноса – это переливание электролита из одного сосуда в другой. Движущей силой здесь является гравитация. При конвективном переносе ионы обоих знаков движутся совместно, так что никакого электрического тока не возникает. Диффузионный перенос может быть связан с электрическим током и разностью концентраций. Миграция обеспечивает электропроводность – неперенный атрибут электрохимического процесса.

Ионы, как заряженные частицы, двигающиеся в электрическом поле, создают поток, называемый *потоком миграции* j . Очевидно, что чем больше ионов участвуют в миграционном переносе, т.е. чем больше их концентрация c и чем с большей скоростью v они двигаются, тем больше будет поток миграции:

$$j = vc . \quad (2.52)$$

Скорость движения каждого иона в электрическом поле пропорциональна напряжённости этого поля или градиенту потенциала dE/dx :

$$v = u \cdot \frac{dE}{dx} . \quad (2.53)$$

Коэффициент пропорциональности u называется абсолютной скоростью данного иона, т.е. скоростью в электрическом поле с единичной напряжённостью. Таким образом, поток миграции ионов одного сорта выражается уравнением

$$j = uc \frac{dE}{dx} . \quad (2.54)$$

Для всего электролита выражение для потока миграции принимает вид

$$j = \sum u_i c_i \frac{dE}{dx} . \quad (2.54a)$$

Важно отметить, что в электрическом поле анионы и катионы двигаются в разные стороны, но при этом их миграционные потоки складываются. Действительно, движение аниона слева направо даёт такой же эффект, как движение катиона справа налево, в обоих случаях положительный заряд перемещается справа налево.

Отметим, что выражение (2.54а) по физическому смыслу совпадает с выражением для потока диффузии т. е. первого закона Фика (Adolf Eugen Fick)

$$j = D \frac{dc}{dx}, \quad (2.55)$$

поскольку коэффициент диффузии D связан с абсолютной скоростью ионов уравнением Нернста¹⁷–Эйнштейна¹⁸

$$D = uRT/F. \quad (2.56)$$

В соответствии с законами Фарадея плотность тока, переносимого ионами, связана с потоком миграции очевидным соотношением

$$i = jnF = nF \sum u_i c_i \frac{dE}{dx}. \quad (2.57)$$

Напряжённость поля (или градиент потенциала) в интегральной форме можно выразить как отношение напряжения U на объекте к его длине l

$$\frac{dE}{dx} = \frac{U}{l}. \quad (2.58)$$

Ток I через какой-либо объект равен произведению плотности тока на площадь поперечного сечения S :

$$I = iS = nFS \sum u_i c_i \frac{U}{l}. \quad (2.59)$$

В то же время по закону Ома (Georg Simon Ohm) для участка цепи напряжение на этом участке связано с током следующим соотношением

$$I = U/R, \quad (2.60)$$

где R – сопротивление этого участка цепи.

Следовательно,

$$R = \frac{l}{nFS \sum u_i c_i}. \quad (2.61)$$

¹⁷ В. Нернст – лауреат Нобелевской премии по химии за 1920 г.

¹⁸ А. Эйнштейн – лауреат Нобелевской премии по физике за 1921 г.

В то же время

$$R = \rho l / S, \quad (2.62)$$

где ρ – удельное сопротивление.

Из (2.61) и (2.62) следует, что

$$\rho = \frac{1}{nF \sum u_i c_i}. \quad (2.63)$$

В электрохимии чаще оперируют не с удельным сопротивлением электролита, а с обратной величиной – **удельной электропроводностью κ** , следовательно,

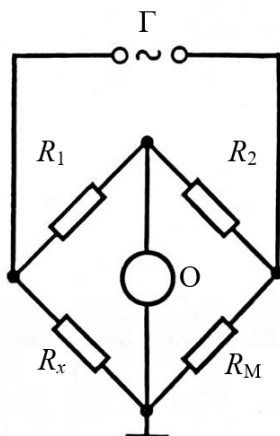
$$\kappa = nF \sum u_i c_i. \quad (2.64)$$

Физический смысл уравнения (2.64) вполне понятен: удельная электропроводность электролита тем больше, чем больше ионов участвуют в миграционном переносе и чем больше скорость каждого иона (то же, что и для уравнения (2.52)).

Итак, для измерения удельной электропроводности, т.е. для кондуктометрии, необходимо знать геометрию участка электролита, точнее его длину и площадь поперечного сечения, и измерить сопротивление. Измерения сопротивления электролитов сопряжено с определёнными особенностями.

Чаще всего сопротивление электролитов измеряют, используя переменный ток звуковой частоты. Применение переменного тока вместо постоянного вызвано разными факторами. Во-первых, при пропускании постоянного тока в объёме электролита могут возникнуть неоднородности состава, поскольку коэффициенты диффузии и абсолютные скорости разных ионов различны. При пропускании переменного тока ионы не смещаются на большие расстояния, а осциллируют около некоторых равновесных положений, так что в макромасштабе состав электролита не изменяется. Во-вторых, на границе электрода с электролитом существует некоторый скачок поверхностного потенциала χ (упомянутый выше), который проявляется как некоторое дополнительное сопротивление при перемещении заряда через эту границу. При использовании переменного тока, времени, соответствующего полупериоду, может не хватить для такого переноса заряда.

Наиболее точные измерения сопротивления проводят с использованием мостовой схемы, чаще всего с использованием *моста Уитстона* (Charles Wheatstone), схема которого показана на рис. 2.18.



**Рис. 2.18. Схема моста переменного тока
для измерения электропроводности:**

Γ – генератор переменного тока; О – осциллограф; R_x – измеряемое сопротивление;
 R_M – регулируемое сопротивление (магазин сопротивлений);
 R_1, R_2 – одинаковые эталонные сопротивления

Как правило, мост собирается из двух одинаковых эталонных сопротивлений R_1 и R_2 , регулируемого переменного сопротивления R_M (магазин сопротивлений) и ячейки с электролитом, сопротивление которого нужно измерить R_x . На горизонтальную диагональ моста подаётся напряжение от генератора переменного тока Γ, а в вертикальную диагональ моста вставляется осциллограф. Пока мост не сбалансирован, напряжение в верхней точке отличается от напряжения в нижней точке, и на экране осциллографа видна синусоида, соответствующая частоте подаваемого переменного тока. Изменяя сопротивление R_M , добиваются баланса моста, при котором синусоида на осциллографе вырождается в горизонтальную прямую. В момент баланса моста напряжения в верхней и нижней точке одинаковы, и это соответствует соотношению

$$R_x/R_M = R_1/R_2. \quad (2.65)$$

Соотношение (2.65) позволяет рассчитать R_χ при известных R_1 , R_2 и R_M .

В первых измерениях сопротивлений жидких электролитов ячейка представляла собой правильный параллелепипед (аквариум), к торцевым стенкам которого крепились плоские электроды. Так обеспечивалась контролируемая геометрия, позволяющая достаточно точно измерять длину и площадь поперечного сечения. С использованием таких ячеек были получены точные значения удельного сопротивления некоторых растворов, в частности, растворов KCl с разными концентрациями при разных температурах. Знание табличных значений удельной электропроводности позволило в дальнейшем использовать ячейки произвольной формы и не заботиться о строго параллельном расположении электродов. В этом случае проводят измерения сопротивления R_χ в ячейке с исследуемым раствором (R_χ^H) и в ячейке с эталонным раствором (R_χ^3). Очевидно, что

$$\frac{\kappa_H}{\kappa_3} = \frac{R_\chi^3}{R_\chi^H} \quad (2.66)$$

где κ_H и κ_3 – удельные электропроводности исследуемого и эталонного растворов. Величина R_χ^3/R_χ^H называется константой ячейки.

Удельные электропроводности разных электролитов различаются на много порядков, в основном из-за различия обычно используемых концентраций. Для повышения точности измерений используют разные конструкции ячеек для измерения электропроводности. Ячейки, предназначенные для измерений электропроводности сильно разбавленных растворов, имеют электроды достаточно большой площади, расположенные по возможности близко друг от друга. Ячейки для измерений с хорошо проводящими электролитами, наоборот, имеют маленькие электроды, находящиеся на концах узкой трубки.

Электропроводность электролитов сильно зависит от температуры, поэтому ячейки для измерения электропроводности обычно снабжены рубашками, через которые пропускается вода или другой теплоноситель из термостата. Как правило, температура

электролита при измерениях электропроводности поддерживается с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$, за исключением высокотемпературных измерений.

Уже указывалось, что определённой помехой при измерении электропроводности электролитов является падение потенциала на границе электрода с электролитом. Для ещё большего снижения этого эффекта, кроме использования переменного тока, предложили также снизить истинную плотность тока. Для этого в ячейках для измерения электропроводности применяют электроды с развитой поверхностью, в частности электроды из платинированной платины. Платинированная платина – это платиновая пластинка, проволока или сетка, на которую нанесён осадок мелкодисперсной платины, так называемой платиновой черни. Платиновую чернь осаждают электролитически из разбавленных растворов платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 . Истинная площадь поверхности платинированной платины на 2–3 порядка превышает видимую площадь поверхности.

Несмотря на преимущества измерений электропроводности электролитов на переменном токе, до сих пор популярна методика кондуктометрических измерений на постоянном токе, так называемый четырёхзондовый метод. Удобнее всего проиллюстрировать этот метод на примере твёрдого электролита, хотя с жидкими электролитами он применяется также довольно часто. Схема измерений при четырёхзондовом методе показана на рис. 2.19.

На торцы стержня с постоянной площадью поперечного сечения наносятся «токовые» контакты, служащие для пропускания постоянного тока от источника тока. В эту же цепь вставлен амперметр. На определённом расстоянии L на поверхность стержня наносят «потенциальные» контакты, напряжение (разность потенциалов) между которыми измеряется высокоомным вольтметром. При пропускании тока на границах между «токовыми» контактами и электролитом возникают «паразитные» скачки потенциала, которые, однако, никак не влияют на результаты измерений.

А через границы «потенциальных» контактов с электролитом ток не протекает (он ограничен внутренним сопротивлением высокоомного вольтметра).

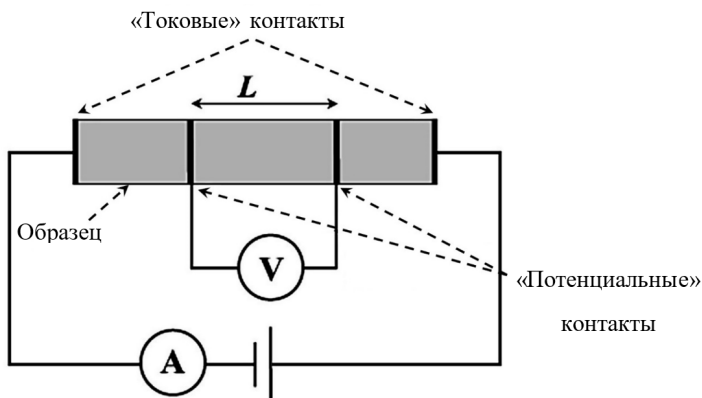


Рис. 2.19. Схема измерения сопротивления четырёхзондовым методом



Рис. 2.20. Ф. Кольрауш
(1840–1910)

Ф. Кольрауш (Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch) (рис. 2.20) в конце XIX в. провёл многочисленные измерения удельной электропроводности разных электролитов, а также значительно усовершенствовал методику измерений. Именно Ф. Кольрауш предложил использовать мостовую схему, заменить постоянный ток переменным, использовать электроды из платинированной платины.

Благодаря работам Ф. Кольрауша и его последователей были установлены несколько неожиданные зависимости удельной электропроводности электролитов от концентрации. Типичные результаты для водных растворов разных веществ приведены на рис. 2.21.

Характерная особенность зависимостей, показанных на рис. 2.21, – это наличие чётко выраженного максимума. В соответствии с уравнением (2.64) удельная электропроводность пропорциональна произведению концентрации ионов на их абсолютную скорость, наличие максимума на зависимости удельной электропроводности от концентрации означает, что абсолютная скорость ионов снижается с ростом концентрации.

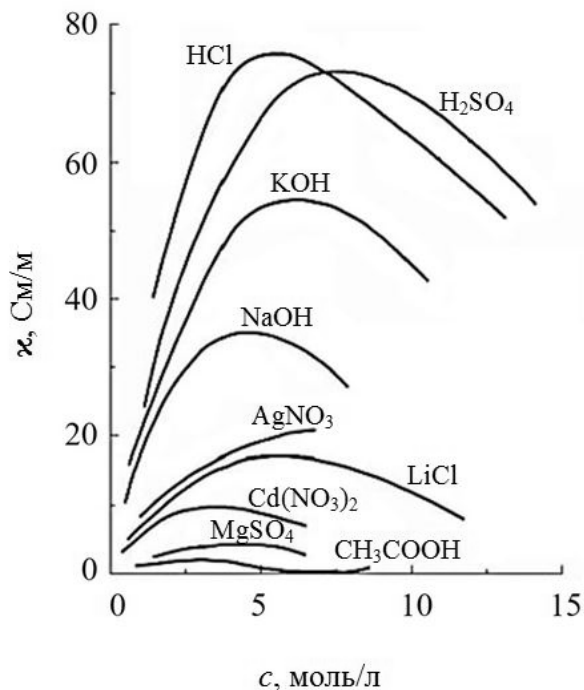


Рис. 2.21. Зависимость удельной электропроводности водных растворов сильных и слабых электролитов при температуре 25°C от концентрации

Для более наглядного представления влияния двух факторов – концентрации и абсолютной скорости ионов – Р.Э. Ленц (рис. 2.22) ввёл в 1877 г. понятие *эквивалентной электропроводности* Λ как отношения удельной электропроводности к концентрации

$$\Lambda \equiv \kappa / c. \quad (2.67)$$

Очевидно, что эквивалентная электропроводность отражает скорость движения (подвижность) ионов. Ф. Кольрауш сформулировал закон независимого движе-

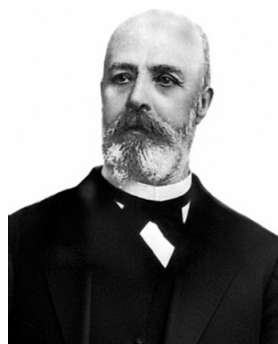


Рис. 2.22. Р.Э. Ленц (1833–1903)

ния ионов, в соответствии с которым эквивалентную электропроводность электролита можно представить, как сумму подвижностей всех ионов. В простейшем случае бинарного электролита этот закон имеет вид

$$\Lambda = \lambda^+ + \lambda^-, \quad (2.68)$$

где λ^+ и λ^- – подвижности катиона и аниона соответственно. Очевидно, что подвижность иона связана с его абсолютной скоростью простыми соотношениями

$$\lambda^+ = Fu^+ \quad \text{и} \quad \lambda^- = Fv^-. \quad (2.69)$$

Снижение эквивалентной электропроводности с ростом концентрации обусловлено ион-ионным взаимодействием. При разбавлении раствора это взаимодействие ослабевает и в пределе вообще не проявляется. Поэтому оперируют величиной эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении Λ^∞ и, соответственно подвижностями ионов при бесконечном разведении $\lambda^{+\infty}$ и $\lambda^{-\infty}$, которые являются предельными. Значения подвижностей некоторых ионов при бесконечном разведении приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Предельные подвижности некоторых ионов в водных растворах при разных температурах

Ион	$\lambda^\infty, \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$				
	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	—
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	—

Характерно, что в рядах ионов щелочных металлов и ионов галогенидов подвижность при бесконечном разведении возрастает с ростом атомного номера, тогда как радиус иона при этом тоже увеличивается, и в соответствии с уравнением (2.75) (см. ниже) электропроводность должна снижаться. Однако в данном случае следует рассматривать не кристаллографический радиус иона, а радиус сольватированного (гидратированного) иона, а степень сольватации заметно увеличивается при уменьшении кристаллографического радиуса иона.

Примеры зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов от концентрации показаны на рис. 2.23.

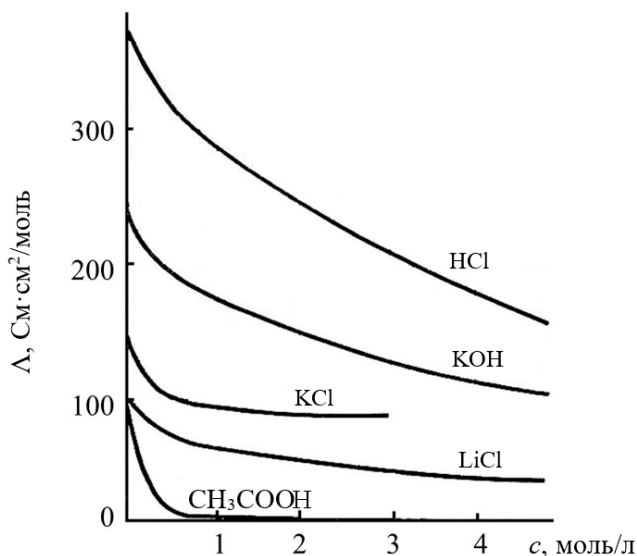


Рис. 2.23. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности некоторых водных растворов при комнатной температуре

Аналитическое описание кривых, показанных на рис. 2.23, различно для слабых и сильных электролитов. В растворах слабых электролитов степень диссоциации и, следовательно, концентрация свободных ионов обычно невелика; ион-ионное взаимодействие в этом случае не проявляется. Но с изменением концентрации

заметно изменяется степень диссоциации α , а так как в уравнении (2.67) фигурирует общая концентрация, а не концентрация ионов, то очевидно, что для слабых электролитов можно написать:

$$\Lambda = \alpha \Lambda^{\infty}. \quad (2.70)$$

С определённым приближением можно воспользоваться уравнением (2.9) $\alpha \approx \sqrt{K/c}$, из чего следует, что для слабых электролитов эквивалентная электропроводность обратно пропорциональна корню из концентрации. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Для сильных электролитов Ф. Кольрауш вывел эмпирическое уравнение

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - k\sqrt{c}, \quad (2.71)$$

которое хорошо подтверждается экспериментом как в водных (рис. 2.24), так и неводных (рис. 2.25) растворах.

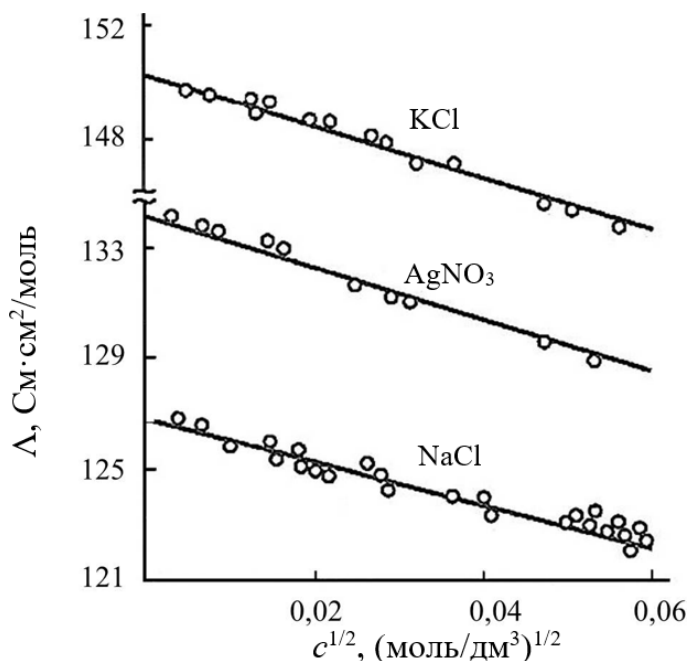


Рис. 2.24. Зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов от корня из концентрации

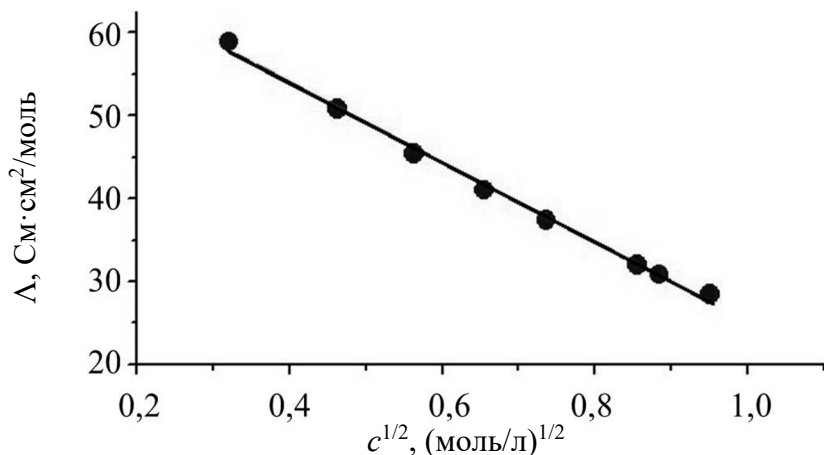


Рис. 2.25. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов KSCN в диметилформамиде от корня из концентрации

Природа снижения эквивалентной электропроводности сильных электролитов с ростом концентрации может быть понята с позиций теории Дебая и Гюккеля. Эта теория предсказывает существование двух эффектов, тормозящих движение центрального иона в электрическом поле, которые называются электрофоретическим и релаксационным эффектами. Математическая обработка обоих эффектов довольно сложная, так что здесь даётся только качественное описание.

Электрофоретический эффект связан с тем обстоятельством, что в электрическом поле центральный ион движется в одну сторону, а ионная атмосфера (имеющая заряд противоположного знака) – в другую (рис. 2.26).

Следовательно, из подвижности иона следует вычесть подвижность ионной атмосферы, что эквивалентно тормозящему эффекту. Подвижность ионной атмосферы обратно пропорциональна радиусу ионной атмосферы, а радиус ионной атмосферы уменьшается пропорционально корню из концентрации (уравнение (2.42)). Таким образом, тормозящее действие, обусловленное электрофоретическим эффектом, увеличивается с ростом корня из концентрации в полном соответствии с эмпирическим уравнением (2.71).

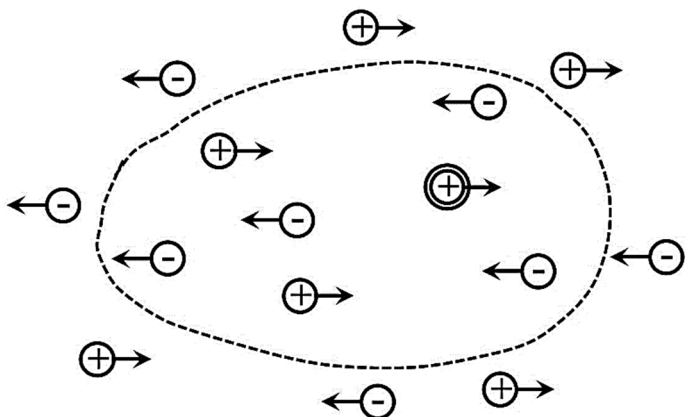


Рис. 2.26. Схема, поясняющая электрофоретический эффект

Релаксационный эффект торможения связан с конечной скоростью перестройки (релаксации) ионной атмосферы. Напомним, что ионная атмосфера – это не жёсткая конструкция, а лишь вероятностное пространственное распределение ионов. При движении центрального иона ионная атмосфера непрерывно разрушается и создаётся на новом месте. В результате замедленности релаксации ионной атмосферы центральный ион при движении в электрическом поле оказывается не в геометрическом центре ионной атмосферы, а в некоторой точке, смещённой от центра по направлению движения на расстояние l (рис. 2.27).

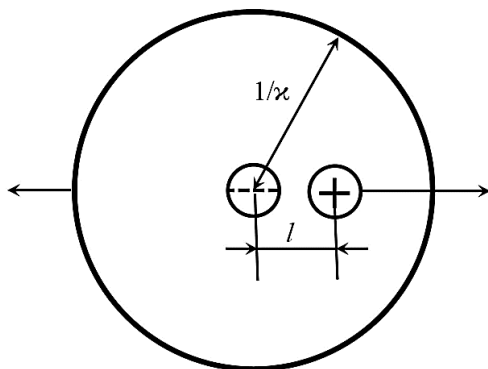


Рис. 2.27. Схема, поясняющая релаксационный эффект

Смещение центрального иона относительно центра ионной атмосферы эквивалентно образованию диполя, который действует как возвращающая (или тормозящая) сила. Чем больше отношение l к радиусу ионной атмосферы $1/\kappa$, тем больше возвращающая сила, а поскольку радиус ионной атмосферы уменьшается пропорционально корню из концентрации, тормозящее действие, обусловленное релаксационным эффектом, увеличивается с ростом корня из концентрации так же, как и тормозящее действие электрофоретического эффекта.

Теория Дебая и Гюккеля позволяет объяснить и эффекты резкого повышения эквивалентной электропроводности. В 1927 г. М. Вин (Max Karl Werner Wien) обнаружил, что в сильных электрических полях с напряжённостью 10–40 МВ/м эквивалентная электропроводность сильно увеличивается, причём степень этого увеличения заметно различается для разных электролитов (рис. 2.28). Впоследствии этот эффект получил название «**эффект Вина**».

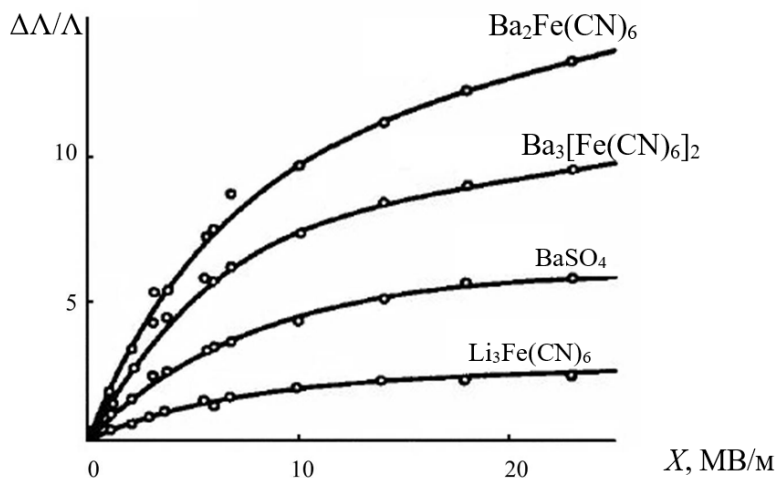


Рис. 2.28. Эффект Вина для некоторых водных растворов

Объяснение физической сущности эффекта Вина состоит в том, что с ростом напряжённости поля X в какой-то момент смещение центрального иона от геометрического центра ионной атмосферы (l на рис. 2.27) становится больше радиуса ионной атмосферы, и

центральный ион как бы освобождается от ионной атмосферы и от связанных с ней электрофоретического и релаксационного эффектов.

Несколько позже П. Дебай и Г. Фалькенгаген (Hans Falkenhagen) предсказали эффект повышения эквивалентной электропроводности при измерениях на сверхвысоких частотах (более 100 МГц), получивший название «*эффект Дебая–Фалькенгагена*». Как известно, в поле переменного тока ион совершает осцилляции вокруг некоторой точки, причём амплитуда этих осцилляций уменьшается при увеличении частоты. При некоторой частоте амплитуда осцилляций иона оказывается меньше диаметра ионной атмосферы, так что ион начинает двигаться только внутри ионной атмосферы, что опять же сводит на нет эффекты торможения. Экспериментально эффект Дебая–Фалькенгагена наблюдал М. Вин.

Как видно на рис. 2.21, водные растворы кислот и щелочей обладают гораздо более высокой удельной электропроводностью, чем растворы солей тех же концентраций. Это свидетельствует об аномально высокой подвижности ионов H^+ и OH^- в водных растворах.



Рис. 2.29. Т. Гротгус
(1785–1822)

Природу этого явления объяснил Т. Гротгус (Christian Johann Dietrich Theodor von Grotthuß) (рис. 2.29) на заре развития электрохимии в 1805 г.

По Гротгусу при прохождении тока через водные растворы молекулы воды выстраиваются цепочками, так что к положительной части одной молекулы (водород) обращается отрицательная часть соседней молекулы (кислород). Таким образом все молекулы воды ориентируются вдоль линий тока. При разряде молекула воды, контактирующая с электродом, как бы разламывается на две части, одна из которых соединяется с зарядом электрода (при этом выделяется газ), а другая взаимодействует с соседней молекулой, образуя новую молекулу и «обломок», который далее взаимодействует со своей соседкой и т.д., как это показано

пунктиром на рис. 2.30. Так работает *механизм эстафетного переноса* иона водорода, каждый ион перемещается на ничтожное («атомное») расстояние вместо перемещения от одного электрода до другого.

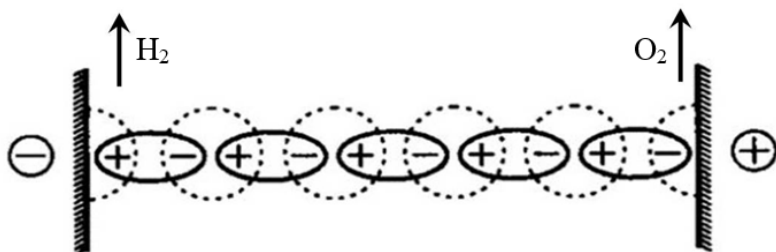


Рис. 2.30. Схема эстафетного переноса по Гротгусу

Аналогичным эстафетным образом переносятся ионы гидроксидов в водных растворах, ионы фторида в безводном фтористом водороде, ионы HSO_4^- в безводной серной кислоте.

В 1905–1906 гг. Л.В. Писаржевский и П. Вальден (Pauls Valdens) эмпирически установили обратную пропорциональность между эквивалентной электропроводностью Λ и вязкостью растворов, получившую название «*правила Вальдена*».

Физический смысл этого правила ясен с позиций теории Дебая–Гюккеля, рассматривающих ион как некую сферу с радиусом r , перемещающуюся в вязкой среде под действием электрического поля с напряжённостью $(dE/dx) = X$. По закону Стокса (George Gabriel Stokes) скорость v , с которой твёрдый шарик радиусом r движется в жидкости с вязкостью η под действием силы P выражается соотношением

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}. \quad (2.72)$$

Сила, действующая на одновалентный ион, равна e_0X , следовательно,

$$v = \frac{e_0X}{6\pi\eta r}. \quad (2.73)$$

В то же время,

$$v = uX = (\Lambda/F)X. \quad (2.74)$$

Таким образом,

$$\Lambda = \frac{e_0 F}{6\pi\eta r} = \frac{e_0^2 N_A}{6\pi\eta r}, \quad (2.75)$$

что соответствует правилу Вальдена.

Электропроводность электролитов является активационным процессом и увеличивается с ростом температуры. Это принципиально отличает проводники второго рода от проводников первого рода: электропроводность проводников первого рода падает с ростом температуры.

Для примера на рис. 2.31 приведены данные для водных растворов едкого кали и серной кислоты.

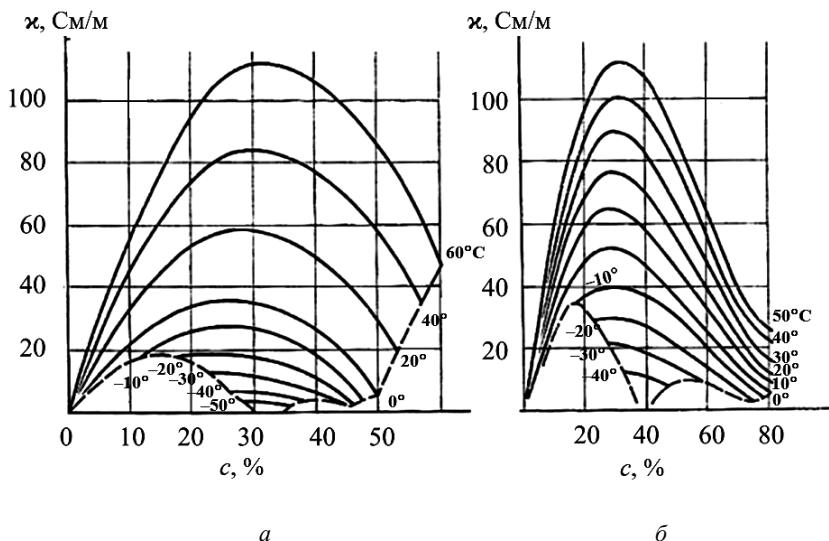


Рис. 2.31. Зависимость удельной электропроводности растворов от процентной концентрации и температуры:

a – KOH; $б$ – H₂SO₄

В большинстве случаев температурная зависимость электропроводности (как удельной, так и эквивалентной!) подчиняется активационному уравнению Аррениуса

$$\kappa = \kappa_0 e^{\left(-\frac{W}{RT}\right)}, \quad (2.76)$$

где энергия активации проводимости W находится в пределах 10–20 кДж/моль.

Точность уравнения (2.76) обычно проверяется при построении графиков в координатах $\lg \kappa - 1/T$. Пример такого графика для удельной электропроводности 40% раствора серной кислоты приведен на рис. 2.32.

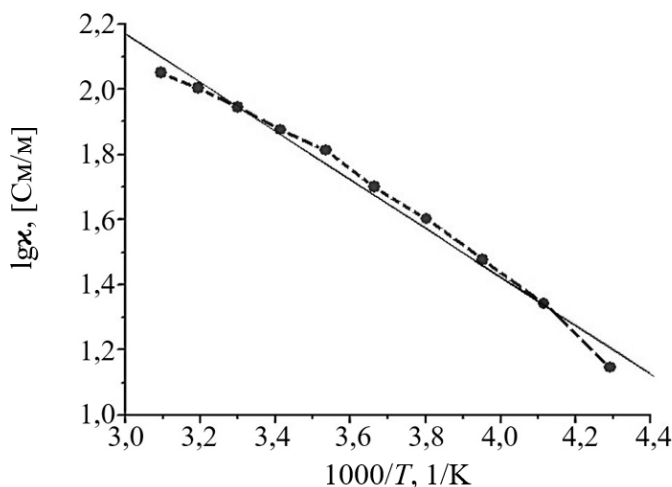


Рис. 2.32. Температурная зависимость удельной электропроводности 40% раствора серной кислоты
(точки – эксперимент, прямая проведена по методу наименьших квадратов)

Из самых общих соображений ясно, что абсолютные скорости (и подвижности) разных ионов разные, следовательно, разные ионы переносят разную долю из общего количества электричества. Доля количества электричества, переносимого данным ионом, или, что одно и то же, доля тока, переносимого данным ионом, называется **числом переноса t** . В простейшем случае бинарного электролита,

т.е. электролита, содержащего один катион и один анион, справедливости определения

$$t_+ \equiv i_+/i = u_+/(u_+ + u_-) = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (2.77)$$

и
$$t_- \equiv i_-/i = u_-/(u_+ + u_-) = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (2.77a)$$

Здесь индексы «+» и «-» относятся к катиону и аниону.

Очевидно, что для бинарного электролита

$$t_+ + t_- = 1. \quad (2.78)$$

В общем случае для сложного раствора, в том числе для смеси электролитов,

$$t_i = |z_i|c_i\lambda_i/\sum(|z_i|c_i\lambda_i) = |z_i|c_i\lambda_i/\kappa. \quad (2.79)$$

Большой вклад в разработку концепции числа переноса внёс И. Гитторф (Johann Wilhelm Hittorf) (рис. 2.33). Он же разработал наиболее надёжный метод экспериментального измерения чисел переноса и сам получил большой объём информации о числах переноса в разных растворах.



Рис. 2.33. И. Гитторф
(1824–1914)

Различие чисел переноса катионов и анионов приводит к возникновению неравномерного распределения концентрации при электролизе. На этом явлении основан **метод Гитторфа**.

Принцип метода измерения чисел переноса по Гитторфу легко понять из рассмотрения эксперимента в идеализированном электролизере, в котором прикатодное (I) и прианодное (III) пространства отделены от основного объёма электролита (II) полупроницаемыми перегородками (рис. 2.34).

Пусть для определённости электролизу подвергается раствор соляной кислоты. В этом случае число переноса иона водорода $t_+ = 0,82$, а число переноса иона хлорида $t_- = 0,18$. На катоде происходит выделение водорода ($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$), а на аноде, соответственно, – выделение хлора ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 2e$), и никаких других электродных реакций не протекает. При пропускании 1 F электричества в прикатодном пространстве (I) израсходуется 1 моль ионов H^+ на образование газообразного водорода. В то же время в это

пространство придет 0,82 моль ионов H^+ из пространства (II), и из него уйдёт 0,18 моль ионов Cl^- . В результате в пространстве (I) образуется убыль 0,18 моль ионов H^+ и 0,18 моль ионов Cl^- , т.е. общее количество HCl в этом пространстве уменьшится на 0,18 моль. Электронейтральность раствора в прикатодном пространстве, разумеется, сохранится.

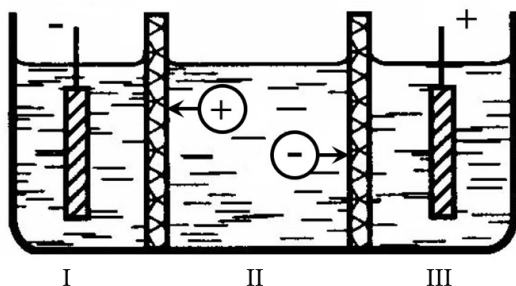


Рис. 2.34. Схема, поясняющая метод Гитторфа измерения чисел переноса

В это же время в прианодном пространстве (III) израсходуется 1 моль ионов хлорида на образование газообразного хлора, и в это пространство поступит 0,18 моль ионов хлорида, а оттуда уйдёт 0,82 моль ионов водорода. В итоге общее количество HCl в прианодном пространстве уменьшится на 0,82 моль.

В приведенном выше простом примере в электродных процессах участвуют те же ионы, которые участвуют в переносе электричества (обеспечивают электропроводность). Более интересный и более сложный пример представляет электролиз водного раствора NaCl . В этом случае на аноде происходит тот же процесс выделения хлора, а на катоде происходит восстановление воды с выделением газообразного водорода и образованием ионов OH^- ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$). Ток в электролите переносится ионами натрия, причём в этом случае $t_+ = 0,4$, и ионами хлора ($t_- = 0,6$).

При пропускании 1 F электричества ситуация в прианодном пространстве будет, в принципе, такой же, как и при электролизе соляной кислоты: на выделение хлора израсходуется 1 моль ионов хлорида, в пространство (II) уйдёт 0,4 моль ионов натрия и оттуда

придёт 0,6 моль ионов хлорида. Общая убыль NaCl в пространстве (III) составит 0,4 моль. В прикатодном пространстве (I) за счёт реакции выделения водорода образуется 1 моль ионов OH^- . За счёт электропроводности в это пространство придёт 0,4 моль ионов Na^+ и от туда уйдёт 0,6 моль Cl^- . Для того чтобы разобраться с составом прикатодного пространства мысленно добавим туда 0,6 моль ионов Na^+ и ровно столько же этих ионов удалим оттуда. В результате, в прикатодном пространстве образуется убыль 0,6 моль NaCl и возникнет 1 моль NaOH .

Кроме электролизёра с полупроницаемыми перегородками для определений по методу Гитторфа можно использовать ячейки по принципу U-образной трубки. Одна из таких ячеек показана на рис. 2.35, который не нуждается в пространственных комментариях.

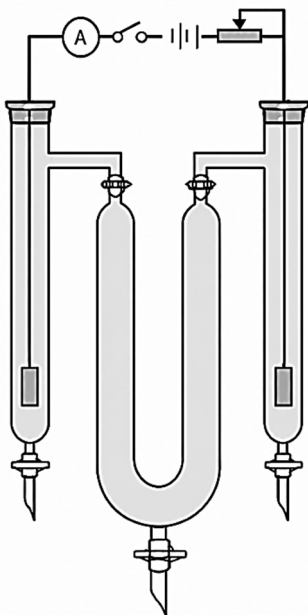


Рис. 2.35. Ячейка для измерения чисел переноса по методу Гитторфа

После пропускания определённого количества электричества растворы из приэлектродных отделений сливаются и анализируются.

2.7. Неводные электролиты. Расплавленные электролиты. Твёрдые электролиты. Полимерные электролиты

2.7.1. Неводные электролиты

Все водные электролиты различаются природой растворённого вещества, а неводные электролиты, к тому же, и природой растворителя, поэтому, в принципе, они отличаются большим разнообразием. Между тем, в практике используется ограниченный ассортимент неводных электролитов.

Среди неводных растворителей условно выделяют три группы: *протонные растворители*, *апротонные полярные растворители* (с характерным значением диэлектрической проницаемости $\epsilon > 15$) и *апротонные неполярные или малополярные растворители* ($\epsilon < 15$). В общем, чем выше диэлектрическая проницаемость, тем легче происходит диссоциация и образование ионных растворов (уравнение (2.29)).

Важной характеристикой апротонных растворителей является также их вязкость, непосредственно влияющая на электропроводность электролитов.

Температурный диапазон работоспособности водных растворов определяется температурами фазовых переходов – температурой замерзания и температурой кипения. Для чистой воды при нормальном давлении это от 0 до 100°C.

Температурный диапазон работоспособности высококонцентрированных растворов может быть примерно от –20 до +120°C. Среди неводных электролитов можно найти примеры с гораздо более широким температурным диапазоном.

Наконец, для некоторых электрохимических систем, например для систем с щелочными металлами, водные электролиты не могут применяться в принципе.

В таблице 2.5 приведены физические свойства некоторых неводных растворителей.

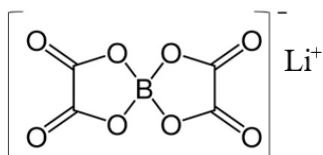
Таблица 2.5

Физические характеристики некоторых неводных растворителей

Раствори- тель	Формула	Диэлектри- ческая про- ницаемость	Вяз- кость, сП	Плот- ность, г/см ³	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
Метанол	CH ₃ OH	32,6	0,59	0,79	-97	64,7
Этанол	C ₂ H ₅ OH	25,0	1,2	0,79	-114	78
Этилен- карбонат	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array} $	89,8	1,9	1,32	36,4	248
Пропилен- карбонат	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array} $	66,1	2,53	1,2	-49	241
γ-бутиро- лактон	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O--C=O} \end{array} $	39,1	1,75	1,12	-43,5	204
Тетрагид- рофуран	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{--CH}_2 \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} $	7,4	0,46	0,88	-65	64
Ацетонитрил	CH ₃ CN	38,8	0,35	0,79	-44	81,6
Диметокси- этан	CH ₃ O-C ₂ H ₄ -OCH ₃	7,2	0,43	0,87	-71	85,2
Диметил- карбонат	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--O--C--O--CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	3,1	0,59	1,06	4,6	91
Метилэтил- карбонат	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--O--C--O--C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array} $	2,96	0,65	1,01	-53	110
Диметил- сульфок- сид	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--O--S--O--CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	46,7	2,0	1,09	18,6	189
Тионил- хлорид	SOCl ₂	9,1	0,60	1,63	-104,5	77

Как видно, совокупные характеристики индивидуальных растворителей далеки от идеальных для приготовления растворов электролитов. Например растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, как правило, обладают повышенной вязкостью. Поэтому большое распространение получило приготовление неводных растворов на основе смешанных растворителей. Популярной бинарной смесью растворителей, используемой, в частности, для электролитов литиевых источников тока, является смесь пропиленкарбоната с диметоксиэтаном.

В общем, растворимость солей в апротонных растворителях (как индивидуальных, так и смешанных) меньше чем в воде. Ещё сильнее преимущества воды как растворителя проявляются при сравнении электропроводности водных и неводных растворов. Более высокая электропроводность водных растворов объясняется удачным сочетанием таких характеристик воды, как высокая сольватирующая способность, высокая диэлектрическая проницаемость, малая вязкость и малый молярный объём. Для практического использования, в том числе в таких важных электрохимических устройствах, как литий-ионные аккумуляторы, применяют неводные растворы солей, у которых сильно различаются размеры катиона и аниона. Наиболее популярные литиевые соли, используемые в неводных растворах – это перхлорат (LiClO_4), тетрафторборат (LiBF_4), гексафторфосфат (LiPF_6), гексафторарсенат (LiAsF_6), трифторметансульфонат («трифлат» LiCF_3SO_3), бис(трифторметансульфонил)имид («имид» $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$), трис(трифторметансульфонил)метид («метид» $\text{Li}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$). В последнее время получают распространение оксалатобораты, простейшим представителем которых является бисоксалатоборат (LiBOB), имеющий формулу



Основные закономерности, описывающие электропроводность водных растворов, в общем, справедливы и для неводных растворов. Как правило, зависимость удельной электропроводности неводных растворов от концентрации имеет хорошо выраженный максимум, а с повышением температуры электропроводность увеличивается (рис. 2.36).

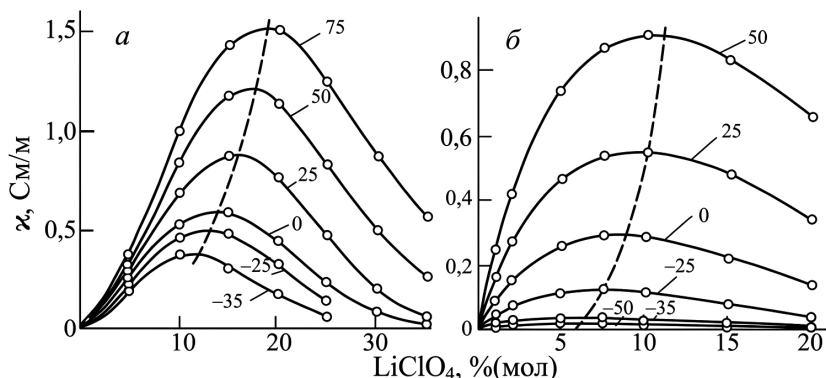


Рис. 2.36. Зависимость удельной электропроводности растворов перхлората лития в метилацетате (*а*) и N-метилпропионамиде (*б*) от концентрации и температуры (указана у кривых, °C)

Характерно, что несмотря на огромную разницу в значениях диэлектрической проницаемости для метилацетата (6,7) и N-метилпропионамида (175), удельные электропроводности растворов сравнимы (для растворов в метилацетате даже выше).

Вообще, природа растворителя очень сильно влияет на электропроводность растворов, что хорошо иллюстрируется рис. 2.37.

Для апротонных растворов, в основном для растворов с диэлектрической проницаемостью менее 35, проявляется склонность к образованию ионных пар и иных ассоциатов (см. гл. 2.5). Ясно, что образование незаряженных ионных пар приводит к снижению электропроводности раствора. Это явление впервые было обнаружено И.А. Каблуковым при исследовании растворов хлористого водорода в амиловом спирте (диэлектрическая проницаемость 14,5). В опре-

делённом интервале концентраций эквивалентная электропроводность уменьшалась с ростом разведения. Типичная зависимость эквивалентной электропроводности подобных растворов от разведения показана на рис. 2.38.

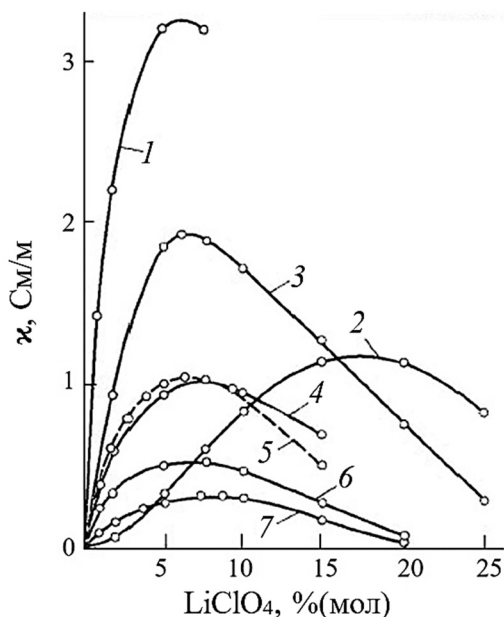


Рис. 2.37. Удельная электропроводность растворов перхлората лития в разных растворителях при температуре 25°C:

1 – ацетонитрил; 2 – метилацетат; 3 – диметилформамид;
4 – γ -бутиролактон; 5 – диметилсульфоксид; 6 – пропиленкарбонат;
7 – N-метилпропионамид

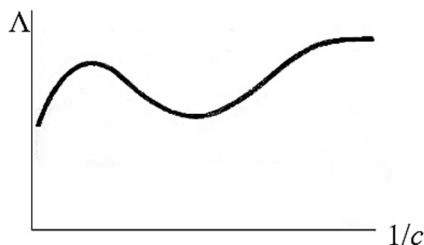


Рис. 2.38. Типичная зависимость эквивалентной электропроводности растворов в малополярных растворителях от разведения

Температурная зависимость электропроводности неводных растворов обычно отклоняется от простой аррениусовской зависимости (уравнение (2.76)). Часто такая зависимость хорошо описывается уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана (Vogel–Fulcher–Tamman)

$$\kappa = AT^{1/2} e^{\left(-\frac{W}{R(T-T_0)} \right)}, \quad (2.80)$$

содержащего подгоночный параметр T_0 , с не вполне определённым физическим смыслом.

2.7.2. Расплавленные электролиты

Расплавленные электролиты используются во многих промышленных процессах, в частности в производстве алюминия, магния, щелочных металлов, фтора, причём во многих случаях они не имеют альтернативы. Расплавленные электролиты используются в разнообразных химических источниках тока, в том числе в резервных тепловых элементах и в карбонатных высокотемпературных топливных элементах.

Твёрдые ионные кристаллы, в том числе кристаллы солей, за редчайшими исключениями обладают ничтожной ионной проводимостью. Ионы в твёрдом кристалле удерживаются электростатическими силами в некоторых определённых позициях, соответствующих минимуму энергии (см. гл. 2.4), и амплитуда их тепловых осцилляций не превышает межионного расстояния. При плавлении многих солей происходит увеличение их удельного объёма на 10–25%, но при этом сохраняется ближний порядок, как это следует из рентгеноструктурных исследований. Следовательно, в объёме расплавленной соли возникают некие пустоты, или дырки, которые и обеспечивают возможность перемещения ионов в электрическом поле. Конечно, эти пустоты (дырки) имеют динамический характер и участвуют в тепловом движении. Рисунок 2.39 схематически показывает структуру идеального кристалла и соответствующего расплава.

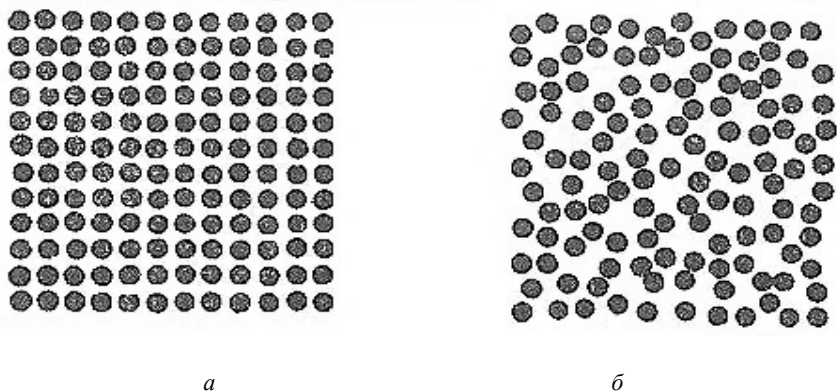


Рис. 2.39. Решетка идеального ионного кристалла (а) и соответствующего расплава (б)

Электропроводность расплавленной соли определяется типом связи между ионами в твёрдом состоянии. При плавлении солей с ионным типом связи, например галогенидов щелочных металлов, образуются жидкости, полностью состоящие из ионов и характеризующиеся высокой ионной проводимостью. При плавлении веществ с ковалентной связью, например хлоридов алюминия или титана, образуются жидкости, не диссоциированные и имеющие ничтожную ионную проводимость. В этом отношении они подобны воде. Но так же как вода они могут служить растворителями для других солей с образованием хорошо проводящих электролитов.

В ионных расплавах отсутствует явление сольватации ионов (по причине отсутствия растворителя), вот почему радиусы ионов в расплавах коррелируют с их кристаллографическими радиусами. Поэтому, в отличие от водных растворов, электропроводность расплавов хлоридов возрастает в ряду $\text{CsCl} - \text{RbCl} - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{LiCl}$.

При измерении чисел переноса в растворах по методу Гитторфа наблюдают изменение концентрации растворенного вещества в приэлектродных пространствах. При аналогичных измерениях с ионными расплавами происходит изменение не концентрации, а всего объёма электролита в приэлектродном пространстве, что позволяет рассчитать числа переноса. Так, если при пропускании

количества электричества Q было зарегистрировано увеличение объёма прианодного пространства ΔV , то число переноса аниона рассчитывается по уравнению

$$t_- = F\Delta V/QV_m, \quad (2.81)$$

где V_m – мольный объём соли. Определенные таким образом числа переноса катиона в расплавах хлоридов натрия, калия, серебра, таллия и свинца составляют 0,87, 0,77, 0,54, 0,50 и 0,30 соответственно.

Важнейшая особенность расплавленных электролитов состоит в том, что температура плавления смеси обычно заметно меньше температур плавления отдельных компонентов. Это обстоятельство наглядно видно на диаграммах состояния. Для примера на рис. 2.40 приведена типовая диаграмма состояния (фазовая диаграмма) бинарной системы из двух компонентов A и B . Здесь по оси абсцисс отложен состав бинарной смеси (содержание компонента $B - x_B$), а по оси ординат температура T .

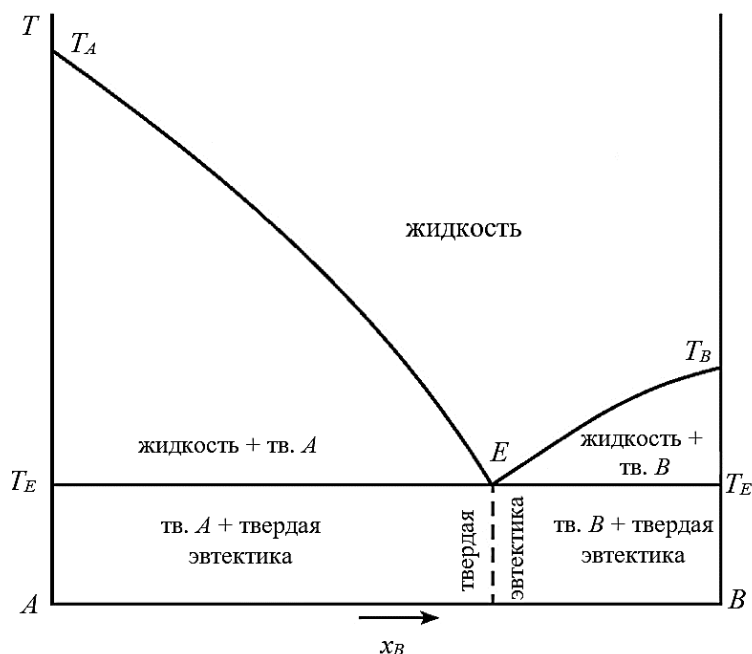


Рис. 2.40. Типовая диаграмма состояния двухкомпонентной смеси, образующей эвтектику

Индивидуальные компоненты имеют температуру плавления T_A и T_B . Линии T_A-E и $E-T_B$ называются линиями ликвидуса. Любая точка, находящаяся выше линии ликвидуса, соответствует жидкому (расплавленному) состоянию. При снижении температуры ниже линии ликвидуса начинается выпадение твёрдой фазы (кристаллизация). В области ниже линии T_A-E кристаллизуется фаза A , которая находится в равновесии с жидкой фазой соответствующего состава. В области ниже линии T_B-E кристаллизуется фаза B , которая находится в равновесии с жидкой фазой соответствующего состава.

Точка E называется эвтектической точкой, и в ней кристаллизуются одновременно обе фазы с образованием эвтектического осадка. Она соответствует минимальной температуре существования жидкой фазы. Линия T_E-E-T_E называется линией солидуса, ограничивающей области существования смесей твёрдых компонентов с твёрдой эвтектикой.

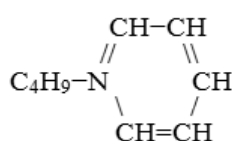
Например, температуры плавления хлоридов лития и калия составляют 614 и 768°C соответственно. Температура плавления эвтектической смеси 58% LiCl и 42% KCl составляет 354°C. Другие примеры относительно легкоплавких эвтектических смесей приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

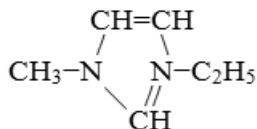
Температуры плавления некоторых эвтектических солевых смесей

Состав смеси	Температура плавления, °C
31% LiCl – 47% LiBr – 22% LiF	431
59,2% LiI – 29,1% LiCl – 11,7% LiF	341
25% LiF – 34,0% KBr – 63,5% LiBr	280
50% LiNO ₃ – 25% LiCl – 25% KCl	160
31,8% LiNO ₃ – 58,4% NaNO ₃ – 9,8% LiCl	124
60% AlCl ₃ – 40% LiCl	114
82% AlBr ₃ – 18% NaBr	95

Особую группу расплавленных электролитов составляют так называемые «**ионные жидкости**». Сам по себе этот термин нелогичен, ибо все жидкие ионные проводники – это ионные жидкости, но в последнее время специфическое название «ионные жидкости» применяют к низкотемпературным расплавам солей с объёмными, как правило, органическими катионами с положительно заряженным гетероатомом (азот, фосфор, сера) и органическими или неорганическими анионами. Типичные катионы ионных жидкостей – это



бутилпиридиний



и 1-этил-3- метилимидазолий.

Кроме того, в ионных жидкостях часто используются такие катионы, как триазолий, пиразолиний, тиазолий, пирролидиний, изохинолиний и их многочисленные замещённые производные. Многообразие ионных жидкостей иллюстрируется рис. 2.41, где приведены катионы на основе замещённого имидазолия и набор анионов.

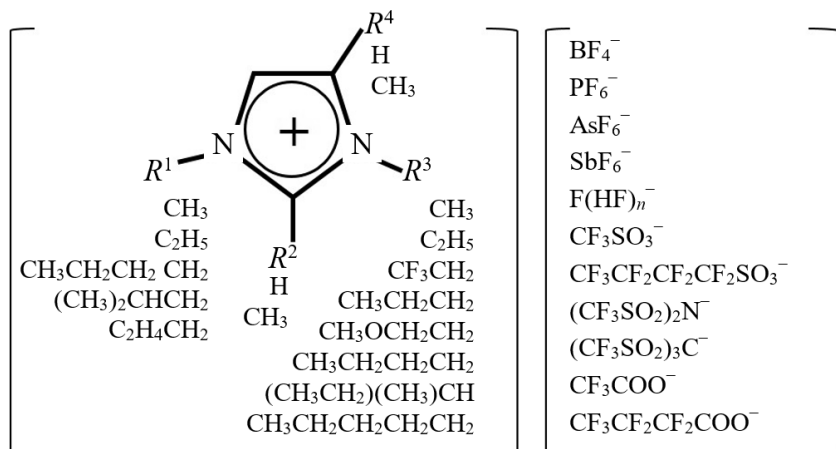


Рис. 2.41. Ионные жидкости на основе замещённого имидазолия

Большими достоинствами ионных жидкостей считаются их высокая химическая и термическая стабильность, чрезвычайно малая упругость паров (и, следовательно, летучесть), высокая ионная электропроводность, полярность, негорючесть, способность образовывать растворы со многими веществами.

Часто упоминают широкое окно электрохимической устойчивости (4–5 В), но это утверждение спорно. В таблице 2.7 приведены характеристики некоторых ионных жидкостей.

Таблица 2.7

Некоторые физико-химические свойства ионных жидкостей

Состав ионной жидкости		Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Вязкость, сП	Уд. проводимость, См/см
Катион	Анион				
EMI	BF ₄ [–]	+15	1,24	37,7	1,4
EMI	CF ₃ SO ₃ [–]	+25	1,38	42,7	0,92
EMI	N(CF ₃ SO ₂) ₂ [–]	–3	1,52	34	0,88
BMI	N(CF ₃ SO ₂) ₂ [–]	–4	1,43	52	0,39
BMI	CF ₃ SO ₃ [–]	+16	1,29	190	0,37
EMI	N(CF ₃ SO ₂) ₂ [–]	–	1,52	31	0,57
MEI	N(CF ₃ SO ₂) ₂ [–]	+20	1,49	88	0,32
BMI	N(CF ₃ SO ₂) ₂ [–]	–50	1,43	83	0,26
BMI	BF ₄ [–]	–81	1,17	233	0,17
BMI	PF ₆ [–]	–61	1,37	312	0,11

EMI – 1-этил-3-метилимидазолий,

BMI – 1-бутил-3-метилимидазолий,

MEI – 1-метил-3-этилимидазолий.

2.7.3. Твёрдые электролиты

Как указывалось в параграфе 2.7.2, обычные ионные кристаллы при комнатной температуре являются изоляторами. Существуют, однако, кристаллические соединения, электропроводность которых можно обнаружить даже при комнатной температуре. Ещё М. Фарадей в 30-х гг. XIX в. зарегистрировал электропроводность

твёрдых фторида свинца и сульфата серебра, но не установил ионной природы этой электропроводности. В первой четверти прошлого века К. Тубандт (Carl Tubandt) провёл первые обстоятельные исследования ионной проводимости α -модификации иодида серебра и некоторых других солей. Наиболее интересные результаты были получены в экспериментах, аналогичных измерениям Гитторфа. Тубандт собрал электрохимическую цепь, в которой электролит состоял из трёх хорошо пришлифованных таблеток α -AgI, анодом была серебряная, а катодом – платиновая пластинка (рис. 2.42).



Рис. 2.42. Схема эксперимента К. Тубандта

Перед пропусканием тока и после эксперимента электроды и таблетки иодида серебра взвешивались. Оказалось, что масса серебра уменьшилась, а масса платинового катода увеличилась на одну и ту же величину, соответствующую законам Фарадея, а массы электролитных таблеток не изменились.

Так было установлено, что число переноса катиона Ag^+ в α -AgI равно единице, т.е. α -AgI обладает чисто катионной проводимостью, причём эта характеристика не зависит от температуры, по крайней мере, в интервале от 150 до 400°C.

Аналогичными опытами было установлено, что хлорид свинца в диапазоне температур от 200 до 450°C имеет чисто анионную проводимость. Чисто катионная проводимость была подтверждена также для хлорида серебра, а чисто анионная – для хлорида бария. Более подробные исследования показали, что в определённых случаях твёрдые соли обладают чисто электронной проводимостью, т.е. ведут себя как проводники первого рода. В этих случаях не происходило изменения массы ни электродов, ни электролитных таблеток. Более того, были обнаружены соли, у которых число переноса электрона, или доля электронной проводимости, изменяется с изменением температуры. Наиболее показательным примером может служить хлорид одновалентной меди CuCl , для

которого при температурах 18, 110, 232, 300 и 366°C число переноса катиона составляет 0,00, 0,03, 0,50, 0,98 и 1,00, а число переноса электрона – 1,00, 0,97, 0,50, 0,02 и 0,00.

Было установлено, что ионная проводимость твёрдых солей существенно зависит от их чистоты. Загрязнения соли посторонними ионами приводит к росту ионной проводимости. Это обстоятельство указывает на то, что проводимость кристаллов обеспечивается наличием дефектов в кристаллической решётке; строго идеальный кристалл обладает ничтожной ионной проводимостью.

Впервые вопрос о механизме ионной проводимости твёрдых тел был рассмотрен Я.И. Френкелем в 1926 г. Проводимость была непосредственно связана с *дефектами кристаллической решётки*, и один из таких дефектов – это точечная вакансия, которая образуется в узле решётки, если ион из неё удаляется и застревает в междоузлии. Такой тип дефектов был назван *дефектом по Френкелю*.

Другой тип дефектов кристаллической решётки был описан В. Шоттки (Walter Hermann Schottky) в 1929 году. Дефекты этого типа (*дефекты по Шоттки*) возникают при одновременном удалении из кристалла пары разноимённых ионов и соответствующем образовании пары вакансий. Дефекты могут возникать и при загрязнении кристалла посторонними ионами, размеры которых могут быть как меньше, так и больше размеров нативных (собственных) ионов (рис. 2.43)

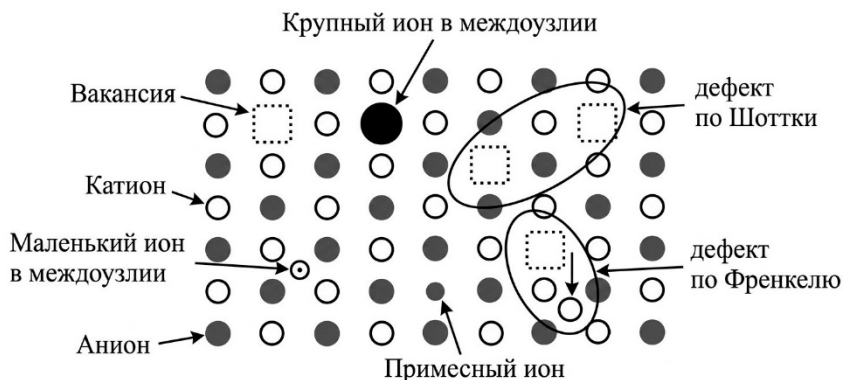


Рис. 2.43. Схема образования дефектов в кристаллической решётке

Структурные дефекты могут возникать в процессе образования кристалла (кристаллизации). Наиболее важным таким дефектом является **дислокация**, в частности краевая дислокация, возникающая в результате удаления (или не образования) полуплоскости в кристаллической решётке в середине кристалла (рис. 2.44). В этом случае соседние плоскости деформируются (искривляются), а в месте дислокации образуется вакансия (дырка).

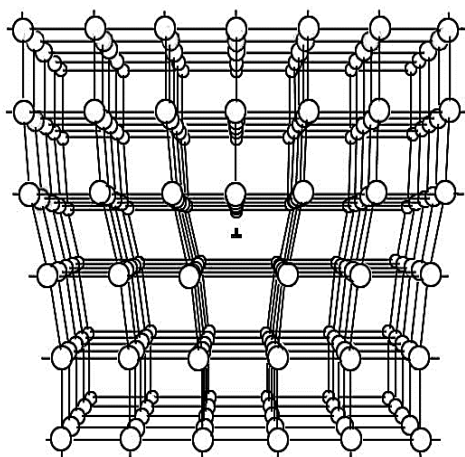


Рис. 2.44. Схематическое изображение краевой дислокации

Дефекты по Шоттки и по Френкелю возникают в результате самопроизвольных тепловых флуктуаций ионов в кристаллах. С ростом температуры концентрация таких дефектов возрастает, что сопровождается увеличением собственной проводимости. Как правило, концентрация таких собственных дефектов невелика, и они могут обеспечить ионную электропроводность от 10^{-12} до 10^{-4} См/см. Примесные дефекты можно создать в гораздо более высоких концентрациях. Важно отметить, что при загрязнении кристалла посторонними ионами, валентность которых отличается от валентности собственных ионов, для сохранения электронейтральности образуется большое количество вакансий. Например, при загрязнении кристалла NaCl даже небольшим количеством CaCl_2 , когда

ионы Ca^{2+} занимают узлы, в которых находились ионы Na^+ , возникает соответствующее количество катионных вакансий. Практически более важный пример – это образование твёрдого оксидного электролита для высокотемпературных топливных элементов. Основой такого электролита является диоксид циркония ZrO_2 . Этот оксид изоструктурен с оксидом иттрия Y_2O_3 , и при спекании этих оксидов кристаллическая структура ZrO_2 не нарушается. Более того, при комнатной температуре ZrO_2 имеет моноклинную кристаллическую структуру, а при нагревании переходит в тетрагональную и кубическую структуру с высокими внутренними напряжениями. Спекание с Y_2O_3 стабилизирует структуру диоксида циркония. Ясно, что при замещении четырёхвалентных ионов циркония трёхвалентными ионами иттрия образуется большое количество анионных (кислородных) вакансий, обеспечивающих повышенную электропроводность такого стабилизированного оксида. Общепринято обозначение такого оксида как **YSZ** (yttria stabilized zirconia). Схема образования кислородных вакансий при замещении части ZrO_2 на Y_2O_3 показана на рис. 2.45.

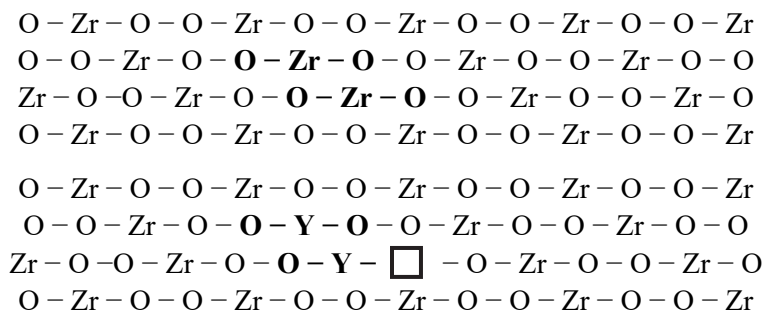


Рис. 2.45. Образование кислородных вакансий при замещении части ZrO_2 на Y_2O_3

(замещающие ионы выделены полужирным шрифтом,

 – кислородная вакансия)

Помимо Y_2O_3 , стабилизирующими оксидами для ZrO_2 могут быть MgO , CaO , Ce_2O_3 . Описаны и другие стабилизированные оксиды как высокотемпературные твёрдые электролиты.

Температурная зависимость удельной проводимости стабилизированных оксидов приведена на рис. 2.46.

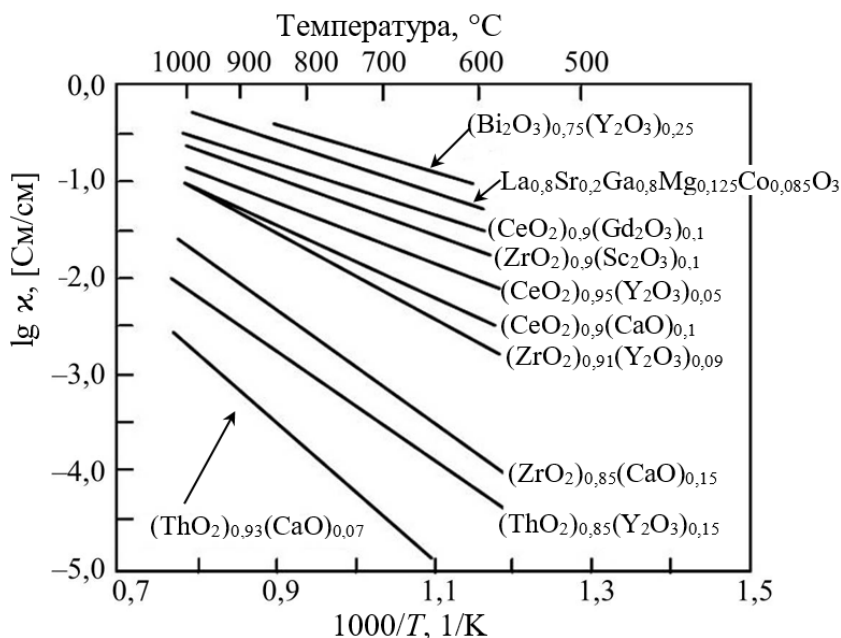


Рис. 2.46. Температурная зависимость удельной проводимости κ стабилизированных оксидов

Электропроводность стабилизированного диоксида циркония возрастает с увеличением температуры, причём температурная зависимость электропроводности приведенных выше оксидов, очень часто хорошо описывается уравнением Аррениуса (рис. 2.46).

Как видно, наклон прямых на рис. 2.46 для разных твёрдых электролитов различается очень сильно и соответствует энергии активации проводимости от 40 до 140 кДж/моль.

Абсолютные значения проводимости различаются также очень заметно. Например, при температуре 650°C различие в удельной электропроводности электролитов, показанных на рис. 2.46, превышает 4 порядка величины.

Особый интерес представляют соединения, которые можно было бы отнести к категории «*ионных суперпроводников*». Типичный и хорошо исследованный пример таких соединений – это иодид серебра-рубидия состава RbAg_4I_5 (или $\text{RbI} \cdot 4\text{AgI}$). Это соединение обладает очень малой энергией активации проводимости и, соответственно, высокой проводимостью даже при комнатных температурах. Энергия активации проводимости RbAg_4I_5 в диапазоне температур от 0 до 250°C составляет всего 7,5 кДж/моль и проводимость сопоставима с проводимостью концентрированного водного раствора серной кислоты (рис. 2.47).

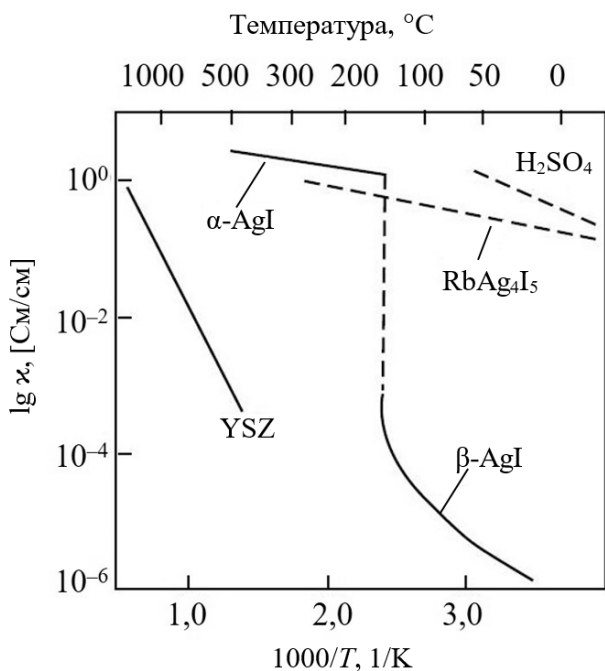


Рис. 2.47. Температурная зависимость проводимости солей серебра в сравнении с проводимостью YSZ и 20%-го водного раствора серной кислоты

К этой же группе соединений можно отнести другие соли серебра ($\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, Ag_3SI , $\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$ $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$), а также некоторые оксидные проводники, популярным примером которых является

β -глинозём $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Ионная сверхпроводимость проявляется только при температурах выше некоторой критической. Это хорошо видно на рис. 2.47 для иодида серебра. При температурах ниже 150°C он существует в виде β -модификации и не проявляет сверхпроводимости. При температуре 150°C происходит превращение β -модификации в α -модификацию, и свойства AgI приближаются к свойствам RbAg_4I_5 . Для $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ такой переход в состояние сверхпроводимости происходит при температуре около 50°C .

Кристаллическую решётку ионных суперпроводников можно представить состоящей из двух независимых подрешёток — анионной и катионной. Анионная подрешётка остаётся жёсткой в широком интервале температур. Катионная подрешётка при некоторой критической температуре как бы «плавится» и катионы приобретают повышенную подвижность.

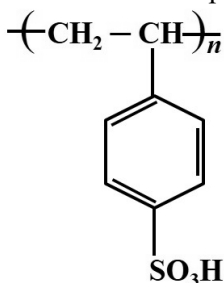
2.7.4. Полимерные электролиты

Полимерные электролиты обладают рядом преимуществ перед описанными выше кристаллическими электролитами, включая гибкость, технологичность, надёжность и безопасность. Полимерный электролит содержит жёсткую полимерную матрицу и подвижные ионы того или иного знака. Именно наличие этих подвижных ионов определяет ионную проводимость полимерного электролита. В настоящее время чаще всего используются твёрдые полимерные электролиты с проводимостью по ионам водорода (***протон-проводящие электролиты***) и электролиты с проводимостью по ионам лития. Первые предназначены, прежде всего, для хлорного производства, а также для низкотемпературных топливных элементов (водород-кислородных и метанол-воздушных), вторые — для литий-ионных аккумуляторов (называемых часто литий-полимерными аккумуляторами) и источников тока с металлическим литиевым электродом. Недавно внимание исследователей привлекли также полимерные электролиты с натриевой проводимостью.

Наибольшую известность протон-проводящие твёрдые полимерные электролиты приобрели благодаря космической программе

Gemini в шестидесятых годах прошлого века. На пилотируемых кораблях по этой программе были установлены водородно-кислородные топливные элементы с электролитом на основе сульфированного полистирола.

Стирол – это бензол, в котором один атом водорода замещён на винильную группу ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Благодаря наличию двойной связи стирол легко подвергается полимеризации с образованием линейных полимеров. Обработкой концентрированной серной кислотой можно присоединить к полистиролу сульфогруппы SO_3H с образованием сульфированного полистирола



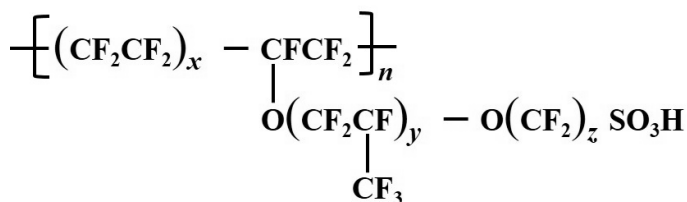
Степень полимеризации n в сульфированном полистироле составляет от 500 до 2500. Как видно, в сульфированном полистироле одна сульфогруппа приходится на одно мономерное звено полистирола. Группа SO_3H диссоциирует с отщеплением подвижного иона H^+ , который и обеспечивает протонную проводимость.

Общепризнано, что успех пилотируемой программы Gemini был обеспечен именно использованием топливных элементов с твёрдым электролитом на основе сульфированного полистирола. Батарея таких топливных элементов мощностью 1 кВт обеспечивала экипажи кораблей не только электроэнергией, но и питьевой водой. Правда дальнейшего развития такие топливные элементы не получили, поскольку срок службы электролита из сульфированного полистирола оказался ограничен из-за окисления пероксидом водорода, образующемся на кислородных электродах топливных элементов.

Удачной заменой сульфированному полистиролу как электролиту топливных элементов оказался материал с фирменным названием Nafion™. Протон-проводящие мембраны Nafion

(**нафион**) были созданы в 1962 г. американской компанией Дюпон (duPont de Nemours) на основе синтезированного за четверть века до этого полифторэтилена. Первоначально мембраны нафион предназначались для замены асбестовых диафрагм в хлорных электролизёрах. Такая замена позволила существенно повысить производительность хлорных электролизёров и получать едкий натр высокой чистоты.

Нафион представляет собой основу из политетрафторэтилена, к которой присоединены ответвления из перфторвиниловых эфиров, на концах которых находятся сульфогруппы, способные к диссоциации с отделением ионов водорода. Типичная структурная формула нафиона может быть изображена как



Здесь $x = 5-14$, $y = 1$, $z = 2$, $100 < n < 1000$.

Важнейшая особенность нафиона заключается в том, что его скелет состоит в основном из гидрофобных полимерных цепочек $-\text{CF}_2-$, с которыми связаны гидрофильные группы SO_3H . Гидрофильный характер этих групп обеспечивает способность нафиона набухать в воде. При этом молекулы абсорбированной воды образуют связи с группами SO_3H . В сухом состоянии каждая группа SO_3H способна захватить до двух молекул воды, а в набухшем состоянии их число возрастает до 20. С ростом абсорбции воды (с увеличением набухания) возрастает подвижность ионов водорода и, следовательно, ионная проводимость нафиона (рис. 2.48).

Полимерные электролиты характеризуют **ионообменной ёмкостью**, выражаемой в числе молей свободных ионов, приходящихся на 1 г полимера. Часто используют обратную величину – эквивалентную массу, т.е. массу полимера в граммах, в которой содержится 1 моль свободных ионов. Для нафиона эквивалентная масса составляет 1000–1200 г/моль.

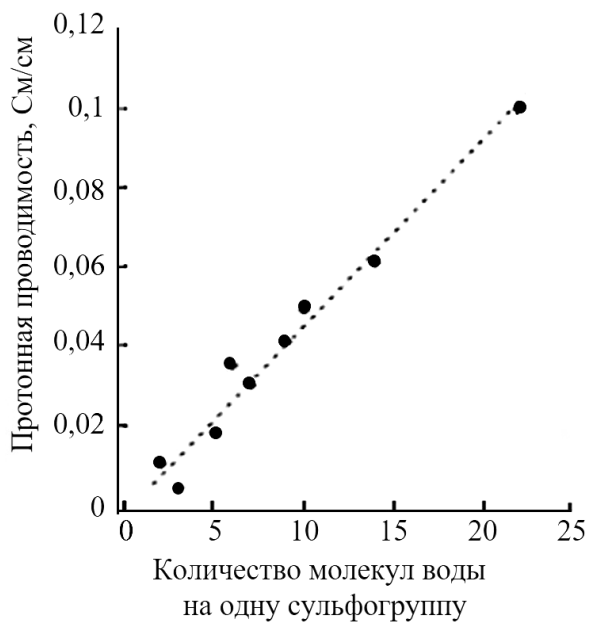


Рис. 2.48. Зависимость протонной проводимости мембраны Nafion 117 от количества поглощённой воды

Структура нафiona довольно сложна. Очень упрощённо её можно выразить схемой, показанной на рис. 2.49.

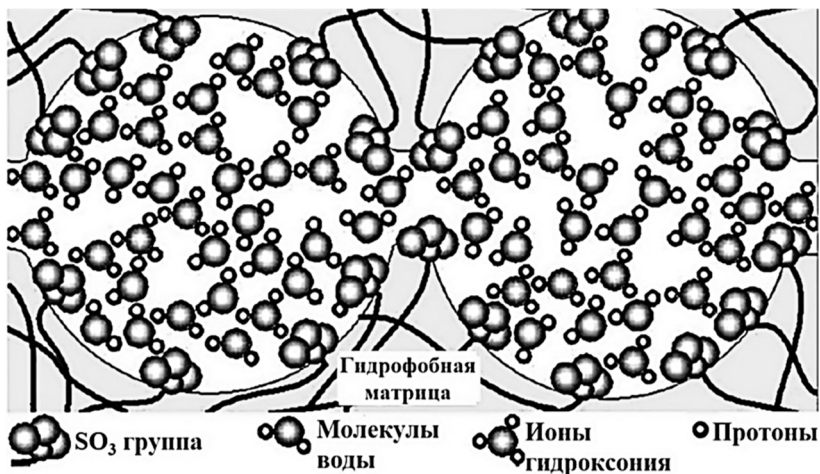


Рис. 2.49. Упрощённое представление о структуре нафiona

Структурная формула нафiona допускает большое разнообразие конкретных полимеров за счёт варьирования показателей x , y , z и n . Аналоги нафiona выпускались в США компанией Dow Chemical (под маркой Hyflon), в Японии фирмами Asahi Glass (под маркой Flemion) и Asahi Chemical (под маркой Aciplex). В СССР выпускался продукт под маркой МФ-4СК. Плёнки нафiona различаются толщиной. Чаще всего используются плёнки Nafion 112, Nafion 115 и Nafion 117, имеющие толщину 51, 127 и 180 мкм соответственно. Сравнительные характеристики мембран нафion и МФ-4СК приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Характеристики перфторированных катионообменных мембран нафion и МФ-4СК

Параметры	Nafion 115	МФ-4СК
Обменная ёмкость, мг·экв/г	0,89–1,00	0,89–1,10
Удельное сопротивление при 20°C, Ом·м	0,12	0,15–0,20
Стандартное поглощение воды при 20°C, масс.%	30	22
Газопроницаемость, $\text{м}^3 \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$	$5,3 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
Набухаемость в воде, %	17	22
Максимальная температура термической стабильности, °C	150	130
Механическая прочность, кг/см ²	5,3–7,0	4,7–6,5
Механическая прочность на разрыв при растяжении, кг/см ²	140–210	137–176

При фиксированном уровне увлажнения мембраны нафion её протонная проводимость возрастает с увеличением температуры, причём в большом диапазоне температур эта зависимость подчиняется уравнению Аррениуса, а энергия активации также увеличивается с ростом увлажнения (рис. 2.50).

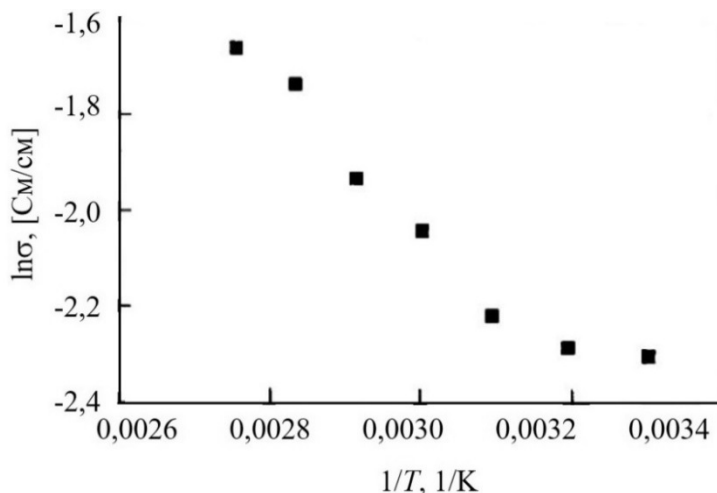


Рис. 2.50. Температурная зависимость протонной проводимости (σ) мембраны Nafion 117

Основные преимущества нафiona по сравнению с другими твёрдыми полимерными электролитами – это высокая механическая прочность, химическая стабильность (обусловленная тефлоновым скелетом), достаточная протонная проводимость, термическая устойчивость. Основные недостатки нафiona – это потеря проводимости при высыхании и заметная проницаемость для водорода, и особенно для метанола (так называемый кроссовер), причём скорость кроссовера возрастает при увеличении степени набухания нафiona. Кроме того, нафion остаётся относительно дорогим продуктом в сравнении с другими компонентами топливного элемента.

Предпринимались многочисленные попытки избавиться от проблем с высыханием и кроссовером путём различных модификаций. Одним из очень эффективных методов модификации мембран нафion оказалось введение в их объём небольшого количества (единицы процентов) наполнителя в виде наночастиц оксидов, в частности SiO_2 . Такая модификация приводит к росту проводимости мембран, правда этот эффект сохраняется в довольно узкой области содержания модификатора (рис. 2.51). Удивительное на первый

взгляд повышение проводимости под влиянием наночастиц диэлектрического наполнителя объясняется значительным вкладом поверхностной проводимости на границах раздела «наночастица–нафийон».

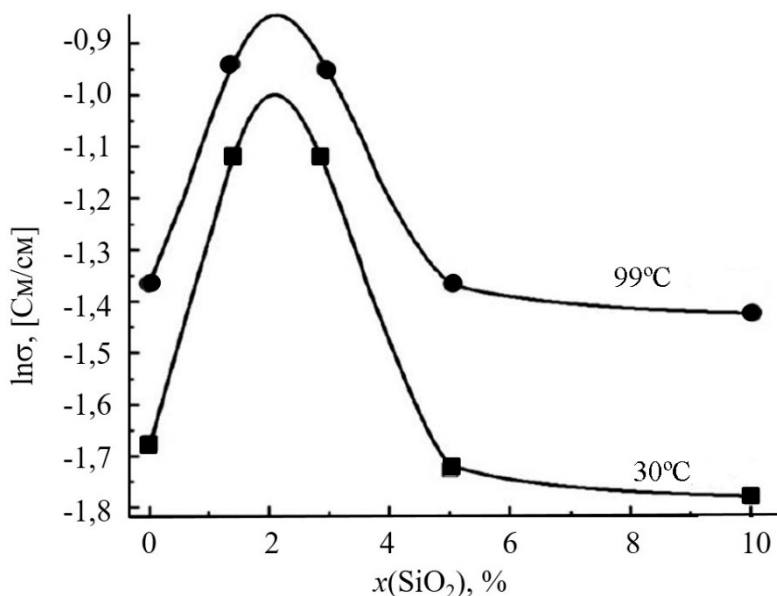
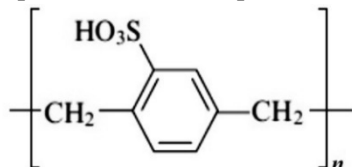


Рис. 2.51. Зависимость протонной проводимости (σ) мембраны нафийон от содержания наночастиц SiO_2 (x)

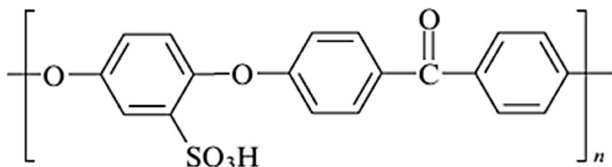
Кроме того, введение оксидных наночастиц в объём мембраны способствует удержанию в ней влаги (из-за гидрофильного характера оксидов), т.е. окончательное высыхание происходит при более высокой температуре, чем 100°C . Введение наночастиц SiO_2 приводит также к снижению скорости кроссовера метанола. Кроме SiO_2 предлагались также оксиды титана, циркония и др.

Одновременно с попытками модифицировать нафийон, проводится интенсивный поиск альтернативных материалов для твёрдых протон-проводящих электролитов, которые сохраняли бы все преимущества нафийона, но были бы лишены его недостатков. В основном,

рассматриваются материалы, не содержащие фтор. В некотором смысле это возвращение к истокам, к материалам, аналогичным сульфированному полистиролу. Первые успехи в этом направлении были достигнуты при использовании сульфированных ароматических конденсационных полимеров. Примерами таких материалов служат сульфированный полипараксилилен

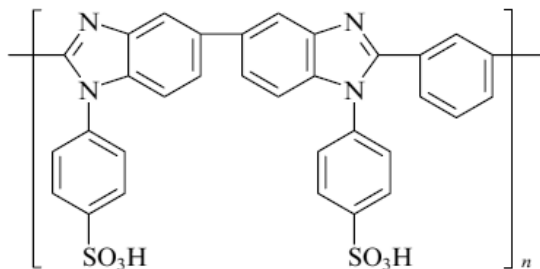


и сульфированный полиэфирэфиркетон (sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK))



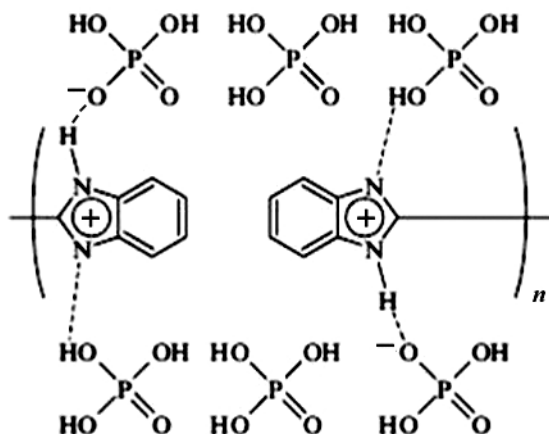
Оба эти материала характеризуются несколько меньшей протонной проводимостью, чем нафийон, но гораздо лучше удерживают воду при повышенных температурах и имеют намного меньший кроссовер метанола. Различные методы модифицирования SPEEK, например поперечная сшивка, позволяют ещё больше снизить проницаемость по метанолу и водороду и довести её до значений на два порядка меньших, чем у нафийона.

Наиболее популярной альтернативой нафийону в настоящее время считается сульфированный полибензимидазол (**ПБИ**)



и различные его производные.

Механические и термические характеристики ПБИ не уступают характеристикам нафiona. Протонная проводимость ПБИ близка к проводимости полностью набухшего нафiona при температуре 80°C, причём с повышением температуры ПБИ, в отличие от нафiona, не обезвоживается и сохраняет высокую протонную проводимость. Однако ПБИ обладает заметной (не меньшей, чем у нафiona) проницаемостью для метанола. Оказалось, что этот недостаток можно преодолеть, если допировать ПБИ фосфорной кислотой. В композитах ПБИ с фосфорной кислотой последняя связана с полимерным каркасом водородными связями. Кроме того, некоторое количество фосфорной кислоты удерживается в таких композитах слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, а часть просто пропитывает поры в плёнке ПБИ. Приблизённо структура таких композитов может быть выражена следующим образом



Здесь показаны разные типы связей фосфорной кислоты с мономерным звеном ПБИ.

ПБИ, допированный фосфорной кислотой, обладает высокой протонной проводимостью (до 0,1 См/см при температуре 160°C и достаточно высоким содержанием фосфорной кислоты) и ничтожным кроссовером метанола. Определённым недостатком этого материала, в частности при использовании в качестве электролита в топливных элементах, является ограниченный срок службы,

поскольку несвязанная фосфорная кислота постепенно вымывается из композита, и его характеристики несколько ухудшаются. ПБИ, допированный фосфорной кислотой, также модифицируют добавками наночастиц, причём в этом случае используют наночастицы двух типов: инертные и протогенные. В качестве инертных наночастиц используют оксиды кремния, алюминия, титана, циркония и т.п., а в качестве протогенных наночастиц используют материалы, способные обогащать композит протонами: кислый фосфат циркония, гетерополикислоты, оксиды с сульфированной поверхностью и т.д. Введение в структуру мембран ПБИ наночастиц приводит к улучшению транспортных (увеличение ионной проводимости, снижение газопроницаемости) и механических свойств, а также повышению термостабильности, что определяется синергизмом свойств отдельных компонентов. Кроме того, введение наночастиц приводит к снижению или полному исключению вымывания фосфорной кислоты, что особенно важно.

И всё-таки, несмотря на явные успехи в создании протон-проводящих электролитов, альтернативных нафиону, последний остаётся почти единственным материалом, нашедшим практическое применение.

Твёрдые полимерные электролиты с проводимостью по ионам лития впервые были описаны в 1973 г., а уже в 1978 г. подобный электролит предложили использовать в аккумуляторах с металлическим литиевым отрицательным электродом. Полимерной основой в этом электролите был полиэтиленоксид (ПЭО) $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$.

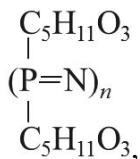
Степень полимеризации n в таком полимере может быть несколько сот тысяч, так что молекулярная масса составляет от 1000000 до 10000000. Этиленоксид получается дегидратацией простейшего двухатомного спирта – этиленгликоля ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), так что ПЭО иногда называют полиэтиленгликолем. Термины «полиэтиленоксид» (ПЭО) и «полиэтиленгликоль» (ПЭГ) отличаются в зависимости от метода синтеза. С химической точки зрения структуры ПЭО и ПЭГ эквивалентны, но ПЭО является более высокомолекулярным (сотни тысяч), так как его синтезируют путём полимеризации этиленоксида с раскрытием цикла под воздействием катализаторов, а ПЭГ из простейшего двухатомного спирта –

этиленгликоля ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), поэтому он получается более низкомолекулярным (десятки тысяч).

Важная особенность ПЭО состоит в том, что он способен образовывать комплексы с солями лития, при этом он выступает в роли сольватирующего агента. В таких комплексах ион лития подвижен и обеспечивает ионную проводимость твёрдого полимерного электролита. Как правило, такие комплексы имеют определённый состав, например, широко распространённый комплекс с перхлоратом лития имеет состав $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4$. Полимерный электролит такого состава имеет ионную проводимость около 10^{-8} См/см при комнатной температуре, что явно недостаточно для практического использования. Поэтому первоначально подобные электролиты предназначались для работы при температурах выше 60°C .

Ионная проводимость таких твёрдых полимерных электролитов существенно зависит как от природы полимерного каркаса, так и от аниона соли лития. Полимер может быть полностью аморфным, а может и кристаллизоваться. Переход между этими состояниями происходит при температуре стеклования T_g : при температурах ниже T_g полимер имеет повышенные твёрдость и хрупкость, при более высоких температурах он пластичен. Следовательно, желательно, чтобы полимер, являющийся основой твёрдого электролита, имел возможно более низкую T_g . T_g зависит от структуры полимера: гребенчато-разветвлённые и сетчатые полимеры менее склонны к кристаллизации, чем линейные полимеры.

Для твёрдых полимерных электролитов с литиевой проводимостью предлагались различные полимеры, как аналоги ПЭО, например: полипропиленоксид (ППО) $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n$, полиоксиметилен-олигооксизтилен (ПОО) $((\text{CH}_2\text{O})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}))_n$ и др., в том числе материалы, например: поли[бис-((2,2-метоксиэтокси) этокси) фосфазен] (МЭЭФ)



полиакрилонитрил (ПАН) $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN}))_n$, поливинилхлорид (ПВХ) $(\text{CH}_2\text{CHCl})_n$ и др.

Для создания литий-проводящих полимерных электролитов используются, помимо перхлората, разнообразные соли лития, в том числе, тетрафторборат, гексафторарсенат, гексафторфосфат, трифторметансульфонат, бис-трифторметан-сульфонилимид. В таблице 2.9 приведены некоторые данные об ионной проводимости твёрдых полимерных электролитов.

Таблица 2.9

Температура стеклования полимера (T_g) и удельная ионная проводимость при комнатной температуре (σ) твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам лития

Электролит	T_g , °C	σ , См/см
ПЭО ₈ LiClO ₄	–64	10^{-8}
ППО ₈ LiClO ₄	–60	10^{-8}
(ПОО) ₂₅ LiCF ₃ SO ₃	–66	$3 \cdot 10^{-5}$
(МЭЭФ) ₄ LiBF ₄	–83	$2 \cdot 10^{-5}$

Из таблицы 2.9 видно, что ионная проводимость обычных твёрдых полимерных электролитов явно недостаточна для большинства практических применений. Для повышения ионной проводимости можно использовать смешанные полимерные каркасы. Например, электролит на основе смеси 55% МЭЭФ – 45% ПЭО и Li[N(CF₃SO₂)₂] имеет проводимость $6,7 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Гораздо более эффективным методом повышения ионной проводимости твёрдых полимерных электролитов является введение в них наночастиц диэлектрических материалов, описанное применительно к протон-проводящим электролитам. В качестве нанонаполнителей для литий-проводящих электролитов используют LiAlO₂, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ и т.п. Такие наполнители препятствуют кристаллизации полимера и заметно повышают проводимость электролита (рис. 2.52).

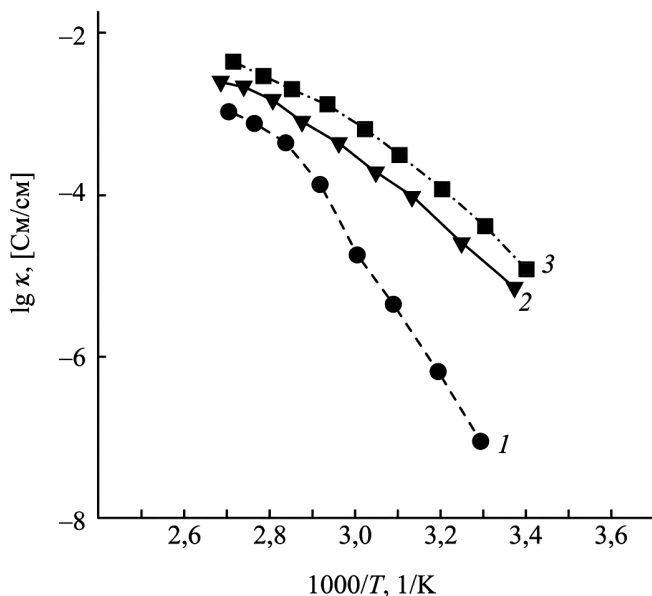


Рис. 2.52. Температурная зависимость удельной проводимости твёрдого полимерного электролита:

1 – $\text{ПЭО}_8\text{LiClO}_4$; 2 – $\text{ПЭО}_8\text{LiClO}_4$ с добавкой 10% Al_2O_3 ;
3 – $\text{ПЭО}_8\text{LiClO}_4$ с добавкой 10% TiO_2

Все описанные выше литий-проводящие электролиты относятся к классу истинно твёрдых полимерных электролитов, в состав которых входят только полимер и соль лития. Существует другой класс литий-проводящих полимерных электролитов, которые насыщены растворителем (так называемым *пластификатором*). Пластификатор представляет из себя растворитель с высокой температурой кипения и высокой диэлектрической проницаемостью. По существу, получается смесь полимерного и жидкого электролитов, в которой ионы лития мигрируют как по полимерной цепи, так и в объеме раствора. Это так называемые *гель-электролиты*. Само по себе введение пластификаторов увеличивает проводимость на 1–3 порядка. В качестве пластификаторов часто используют те же растворители, что в обычных жидких электролитах. Примеры пластификаторов приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Примеры органических апротонных растворителей,
используемых в качестве пластификаторов**

Растворитель	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Диэлектрическая постоянная при 25 °С	Вязкость, сП
Пропиленкарбонат	–49	242	64,0	2,53
Этиленкарбонат	36	248	89,0	1,85*
γ-бутиролактон	–44	204	39,1	1,75
Диметилформамид	–61	153	36,7	0,8
Метилпирролидон	–24	204	32,0	1,66
Диметоксиэтан**	–70	85	5,5	0,46

*при температуре 40°С.

**применяется только в смеси с другими растворителями.

Гель-электролит можно приготовить не только пропиткой полимерного электролита растворителем-пластификатором, но также пропиткой собственно полимера, не содержащего соли лития, раствором соли лития в пластификаторе, т.е., по сути, обычным апротонным жидким электролитом. При определённых соотношениях количеств полимерной матрицы и раствора соли лития можно получить твёрдые полимерные электролиты с ионной проводимостью при комнатной температуре до 10 мСм/см, т.е. такой же, как и у жидких электролитов. При практическом использовании таких твёрдых электролитов следует, однако, учитывать способность полимера удерживать жидкий электролит, его механическую прочность и возможность использования в широких температурных диапазонах. Возможны потери жидкого электролита за счёт

утечек и испарения. Поэтому важный показатель качества гель-электролита – это сродство между полимерной матрицей и органическим растворителем.

Наиболее распространенные и изученные гель-электролиты используют ПЭО в качестве полимерного каркаса. Характеристики таких гель-электролитов сильно зависят от природы и содержания раствора соли лития. Например, гель-электролит состава 15% ПЭО, 40% пропиленкарбоната, 40% этиленкарбоната, 5% LiClO_4 имеет при комнатной температуре проводимость 10^{-4} См/см. При увеличении содержания LiClO_4 до 10% проводимость возрастает до $6,4 \cdot 10^{-3}$ См/см (почти на два порядка).

Помимо ПЭО для гель-электролитов используют и другие полимеры, например: поливинилиденфторид (**ПВДФ**) и его сополимер с гексафторпропиленом (**ПВДФ-ГФП**), полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (**ПММА**) и некоторые другие полиакрилатные системы.

Сополимер **ПВДФ-ГФП** имеет преимущество перед индивидуальным **ПВДФ**, так как наличие звеньев **ГФП** снижает степень кристалличности полимера и увеличивает способность к поглощению пластификатора. Мембраны из сополимера **ПВДФ-ГФП** имеют пористость 80–90%, что обеспечивает поглощение больших количеств жидкого электролита. Гель-полимерный электролит, представляющий собой такую мембрану, насыщенную 1М раствором LiClO_4 в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом, имеет ионную проводимость 8 мСм/см.

В таблице 2.11 приведены электрические характеристики некоторых гель-электролитов на основе полиакрилонитрила.

В гель-электролитах также широко используются добавки диэлектрических наноматериалов, причём наряду с обычными оксидами, такими как TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , используются и некоторые экзотические наполнители, например: ZnO , Fe_3O_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CeO_2 , Sb_2O_3 , титанат стронция-висмута ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), мезопористые молекулярные сита и даже нанохитин и такие глины, как монтмориллонит и бентонит.

**Удельная проводимость некоторых гель-электролитов
на основе полиакрилонитрила**

Состав электролита, мол.%	Проводимость, См/см
21 ПАН – 38 ЭК – 33 ПК – 8 LiAsF ₆	$2,1 \cdot 10^{-3}$
21 ПАН – 38 ЭК – 33 ПК – 8 LiClO ₄	$1,7 \cdot 10^{-3}$
16 ПАН – 68 ПК – 16 LiClO ₄	$8,6 \cdot 10^{-4}$
21 ПАН – 18 БЛ – 20 ЭК – 33 ПК – 8 LiClO ₄	$2,3 \cdot 10^{-3}$
21 ПАН – 40 ЭК – 36 ПК – 3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	$1,5 \cdot 10^{-3}$
21 ПАН – 38 ЭК – 33 ПК – 8 LiClO ₄	$1,7 \cdot 10^{-3}$

ПК – пропиленкарбонат, ЭК – этиленкарбонат, БЛ – γ -бутиролактон.

Недавно оказалось, что и нафион можно использовать в качестве матрицы для твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам лития.

Простым ионным обменом можно перевести нафион из водородной формы в литиевую, и при этом получается твёрдый полимерный электролит, в частности для литий-серных и литий-ионных аккумуляторов.

Литий-проводящие полимеры на основе нафiona имеют ряд преимуществ перед другими твердополимерными электролитами. Полностью фторированный каркас таких полимеров обеспечивает высокую механическую и химическую стабильность.

Особенно важно, что такие полимеры имеют катионную проводимость с числом переноса, близким к единице, что гарантирует минимальную концентрационную поляризацию.

Такие полимеры можно пластифицировать чистыми растворителями, не содержащими растворённых солей лития.

Наконец, важнейшее преимущество литированных мембран на основе нафiona состоит в том, что они подавляют дендритообразование при катодном осаждении лития.

В отличие от нафтионовых мембран в протонной форме, литированные мембраны очень чувствительны к следам воды так же, как и другие электролиты для литий-ионных и литий-серных аккумуляторов. Поэтому литированные мембраны тщательно обезвоживают ещё в процессе изготовления, а далее все технологические операции проводят в инертной атмосфере в перчаточных боксах.

В связи с разработками натрий-ионных аккумуляторов появился большой интерес к твёрдым *полимерным электролитам с натриевой проводимостью*. При этом были выявлены некоторые специфические особенности натрий-проводящих полимеров. Во-первых, было установлено, что ион натрия, имеющий больший размер, чем ион лития, слабее взаимодействует с полимерной матрицей, что в принципе способствует повышению проводимости таких электролитов.

Во-вторых, катион натрия гораздо менее склонен к образованию ионных пар с анионом, чем катион лития, что также способствует повышению проводимости гель-полимерных электролитов.

Первые натрий-проводящие полимеры так же, как и литий-проводящие полимеры, были основаны на ПЭО (реже на иных полиалкиленоксидах).

Для натрий-ионных аккумуляторов предложены твёрдые электролиты на основе ПЭО с разными солями натрия, в том числе с нитратом (NaNO_3), бикарбонатом (NaHCO_3), хлоридом (NaCl), бромидом (NaBr), иодидом (NaI), хлоратом (NaClO_3), перхлоратом (NaClO_4), периодатом (NaIO_4), тетрафторборатом (NaBF_4), гексафторфосфатом (NaPF_6), трифторметансульфонатом (NaCF_3SO_3), бисфторсульфонилимидом ($\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$) (NaFSI), бис(трифторметансульфонил)имидом ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) (NaTFSI), (фторсульфонил)(n-нонафторбутан-сульфонил)-имидом ($\text{Na}[(\text{FSO}_2)(n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}]$) (NaFNFSI), метафосфатом (NaPO_3), роданидом (NaSCN), тетрафторидом лантана (NaLaF_4).

Таким образом, ассортимент натриевых солей для твёрдых полимерных электролитов гораздо шире, чем ассортимент литиевых солей.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем (какими свойствами) отличаются растворы от растворяющих?
2. Что такое «изотонический коэффициент»?
3. Как изменяется температура замерзания растворов при увеличении их концентрации?
4. Каковы основные постулаты теории электролитической диссоциации?
5. Что такое степень диссоциации?
6. Какова размерность константы диссоциации?
7. Что такое ступенчатая диссоциация?
8. Почему теплота нейтрализации всех кислот всеми основаниями одинакова?
9. К каким растворам применима теория электролитической диссоциации?
10. Что такое ионофоры и ионогены?
11. Чем различаются слабые и сильные электролиты?
12. Как оценить энергию связи ионов в кристалле?
13. Что такое сольватация?
14. Что такое гидратация?
15. При образовании раствора энергия выделяется или поглощается?
16. Что такое реальная энергия сольватации?
17. Можно ли измерить химическую энергию сольватации?
18. Что такое коэффициент активности?
19. Может ли быть коэффициент активности меньше единицы? больше единицы? меньше нуля?
20. Как влияет взаимодействие притяжения на коэффициент активности?
21. Что учитывает теория Дебая–Гюккеля?
22. Что такое первое, второе и третье приближения теории Дебая–Гюккеля?
23. Что такое удельная и эквивалентная электропроводность?
24. Как зависит электропроводность от концентрации?

25. Как можно измерить электропроводность электролита?
26. Как зависит электропроводность электролитов от температуры?
27. В чём заключается правило Вальдена?
28. Что такое число переноса иона?
29. Как измерить числа переноса?
30. Что такое релаксационный эффект?
31. Что такое электрофоретический эффект?
32. В чём заключается эффект Вина?
33. В чём заключается эффект Дебая–Фалькенгагена?
34. Чем отличаются неводные растворы от водных?
35. Чем объясняется электропроводность расплавленных солей?
36. Что такое ионные жидкости?
37. Что обеспечивает электропроводность твёрдых электролитов?
38. Как зависит электропроводность твёрдых электролитов от температуры?

3. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

3.1. Строение межфазных границ и возникновение межфазного потенциала

В главе 1.4 уже указывалось, что электрохимические процессы протекают на границе раздела электрода с электролитом, поэтому детальное устройство этих межфазных границ определяющим образом влияет на характер электрохимических процессов. В общем, строение межфазных границ в электрохимии довольно сложно, что следует хотя бы из рассмотрения сложного строения электролитов (разд. 2). Целесообразно рассмотреть разные межфазные границы, начиная с простейшего случая границы металла с вакуумом.

Электроны в металле, как проводнике первого рода, перемещаются свободно, образуя так называемый «*электронный газ*». Находясь в состоянии постоянного хаотического теплового движения, они имеют разную кинетическую энергию. Электроны с достаточно большой энергией способны вырваться из объёма металла (*эмиттера*) в вакуум (*эмиссия электронов*), образуя при этом «*электронное облако*» (рис. 3.1).

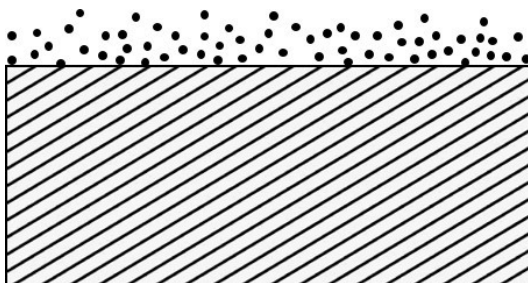


Рис. 3.1. Схема образования «электронного облака» у поверхности металла

После выхода каждого электрона из объёма металла в этом объёме остаётся нескомпенсированный положительный заряд, т.е. создаётся электростатическая сила, стремящаяся вернуть ушедшие

в вакуум электроны обратно в объём металла. Именно эти силы ограничивают количество эмитированных электронов. В результате у поверхности металла образуется **двойной электрический слой**, отрицательную обкладку которого составляют электроны в электронном облаке, а положительную – положительные заряды в металле, сосредоточенные у его поверхности (рис. 3.2).

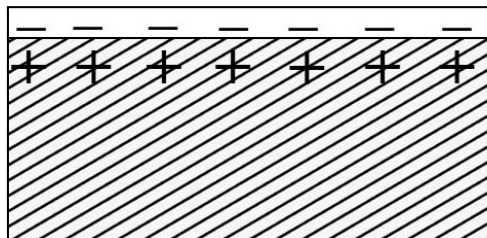


Рис. 3.2. Двойной электрический слой на границе металла с вакуумом

Для преодоления этого двойного электрического слоя при выходе электрона из металла требуется затратить определённую работу, которая называется **работа выхода** из металла в вакуум. Работа выхода является важной физической характеристикой металла. Значения работы выхода для некоторых металлов приведены в Приложении (табл. П1).

На границе двух металлов также создаётся двойной электрический слой из-за возможных переходов электронов через эту границу. Очевидно, что больше электронов будет переходить из металла с меньшей работой выхода в металл с большей работой выхода (рис. 3.3).

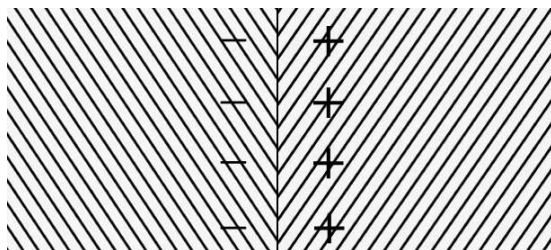


Рис. 3.3. Образование двойного электрического слоя на границе раздела двух металлов

(работа выхода электронов из левого металла больше, чем из правого)

Двойной электрический слой на границе двух металлов характеризуется определённым скачком потенциала, который называется *внутренней контактной разностью потенциалов*.

Процессы, происходящие на границе металла с электролитом, например раствором, и строение этой границы гораздо сложнее, чем в случаях границ металл–вакуум или металл–металл. Через границу металл–раствор могут переходить электроны. В большинстве случаев электрон, вышедший в раствор, сразу же вступает в реакцию восстановления, например, в водном растворе происходит восстановление ионов водорода с образованием молекулярного водорода. В некоторых растворителях такие восстановительные процессы невозможны, и электрон остаётся в них в сольватированном состоянии. Примером таких растворителей может служить гексаметилфосфортриамид, образующий красивые стабильные синие растворы сольватированных электронов.

Через границу металла с электролитом могут переходить как ионы этого металла, так и посторонние ионы. Переходы заряженных частиц через границу раздела металл–электролит приводят к тому, что металл приобретает некоторый избыточный положительный или отрицательный заряд, а наличие этого заряда приводит к изменениям в строении электролита в непосредственной близости от электрода. За счёт электростатических сил в приэлектродном слое электролита образуется некоторый избыток ионов противоположного знака и некоторый недостаток ионов того же знака, что и знак заряда металла. Таким образом, в целом в пределах двойного электрического слоя сохраняется электронеutrальность.

Молекулы растворителя, которые обычно являются диполями, в электростатическом поле около заряженного электрода ориентируются, а также несколько поляризуются. Кроме того, в электролите могут существовать вещества (ионы, нейтральные молекулы), способные адсорбироваться на поверхности электрода за счёт неэлектростатических сил. Сложное строение двойного электрохимического слоя на границе металла с электролитом схематически показано на рис. 3.4.

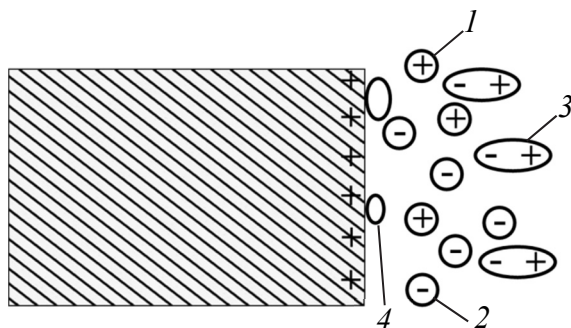


Рис. 3.4. Схема строения двойного слоя на границе металла с электролитом:
 1 – катионы; 2 – анионы; 3 – дипольные молекулы растворителя;
 4 – адсорбированные частицы

3.2. Правильно разомкнутые электрохимические цепи. Закон Вольты

Всякая электрохимическая цепь состоит из двух электродов и электролита. На первый взгляд кажется, что электродвижущая сила (ЭДС) этой цепи может быть представлена как разность потенциалов электродов и может быть легко измерена. На самом деле ситуация гораздо сложнее.

ЭДС простейшей цепи, схема которой показана на рис. 3.5, вообще не может быть измерена в принципе.

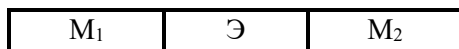


Рис. 3.5. Схема простейшей электрохимической цепи, состоящей из электродов M_1 и M_2 и электролита Э

Цепь, показанная на рис. 3.5, называется **неправильно разомкнутой**: на её концах находятся разные металлы. Всякая попытка подсоединить измерительный прибор (вольтметр) приведёт к возникновению новых межфазных границ между металлом M_1 и контактом измерительного прибора и между металлом M_2 и контактом измерительного прибора. А ЭДС является суммой скачков потенциалов на

всех последовательных межфазных границах. Какие-нибудь измерительные манипуляции можно проводить только с **правильно разомкнутой цепью**, пример которой приведен на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Пример правильно разомкнутой электрохимической цепи

Здесь уместно указать, что **ЭДС любой правильно разомкнутой электрохимической цепи, составленной только из проводников первого рода, равна нулю (закон Вольта)**. Именно этим законом Вольта доказывал необходимость включения электролита в состав гальванического элемента, хотя знал, что контакт двух металлов приводит к разделению зарядов (основной опыт Вольта, см. разд. 1). После открытия закона сохранения энергии закон Вольта стал самоочевидным. Действительно, отличие ЭДС цепи, составленной только из металлов, от нуля свидетельствовало бы о том, что такая цепь может производить электрическую работу без затраты какой-либо энергии. Токообразующие процессы, при которых химическая энергия превращается в электрическую, протекают только на границах раздела проводников первого и второго рода (электродов и электролита), а в цепи, составленной только из металлов, таких границ нет.

Правильно разомкнутая электрохимическая цепь может иметь сколько угодно звеньев, важно лишь, чтобы на её концах были звенья одного и того же химического состава. Таким образом, три правильно разомкнутые электрохимические цепи, показанные на рис. 3.7, совершенно эквивалентны и имеют одну и ту же ЭДС.

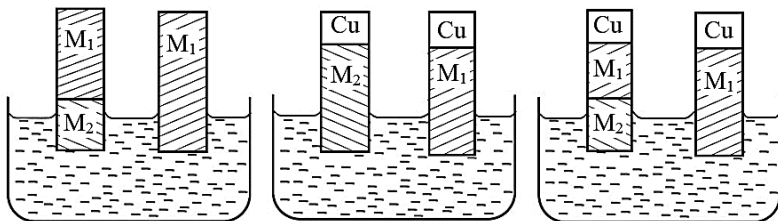


Рис. 3.7. Пример эквивалентных правильно разомкнутых электрохимических цепей

3.3. Гальвани-потенциалы и Вольта-потенциалы

Итак, ЭДС правильно разомкнутой электрохимической цепи является алгебраической суммой скачков потенциалов на всех межфазных границах. Для цепи, изображённой на рис. 3.6, ЭДС (E) будет определяться уравнением

$$E = \varphi_{M_1|\mathcal{E}} + \varphi_{\mathcal{E}|M_2} + \varphi_{M_1|M_2}, \quad (3.1)$$

где $\varphi_{M_1|\mathcal{E}}$ – скачок потенциала на границе фаз M_1 и $\mathcal{E}$; $\varphi_{\mathcal{E}|M_2}$ – скачок потенциала на границе фаз $\mathcal{E}$ и M_2 ; $\varphi_{M_1|M_2}$ – скачок потенциала на границе M_1 и M_2 .

Для дальнейших рассуждений полезно рассмотреть рис. 3.8, позволяющий понять особенности скачков потенциалов на границах разных фаз.

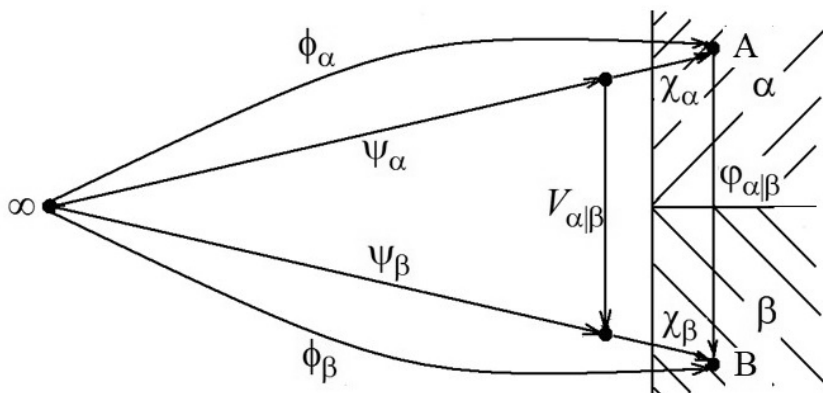


Рис. 3.8. Схема, поясняющая соотношение между разными межфазными границами

В правой части рис. 3.8 показана граница двух разных фаз – α и β . Межфазный скачок потенциала $\varphi_{\alpha|\beta}$ является разностью потенциалов в точках А в фазе α и В в фазе β и называется **гальвани-потенциалом**. По определению, разность электростатических потенциалов в точках А и В – это работа по перемещению единичного заряда из одной точки в другую. Эта разность не может быть измерена никаким образом, поскольку при переносе электрона из точки

А в точку В совершается работа не только против электрических, но и против химических сил, так как точки А и В находятся в разных (по химическому составу) фазах. Принципиально важно, что гальвани-потенциал является физически реальной величиной, хотя и неизмеримой на данном этапе развития науки. Гальвани-потенциал не может быть вычислен теоретически, так как совокупность всех химических воздействий на электроны и другие заряженные частицы не поддаётся пока количественному описанию.

Потенциал в какой-нибудь точке определяется как работа по перемещению единичного заряда из этой точки в бесконечность. На рисунке 3.8 потенциалы точек А и В обозначены как ϕ_α и ϕ_β . Очевидно, что гальвани-потенциал $\phi_{\alpha\beta}$ является разностью ϕ_α и ϕ_β . Конечно, ϕ_α и ϕ_β также не могут быть измерены.

Каждый из потенциалов ϕ_α и ϕ_β можно представить как сумму внешних потенциалов Ψ и поверхностных потенциалов χ , о которых шла речь в гл. 2.4. Поверхностный потенциал представляет собой работу перемещения заряда из фазы в точку в вакууме в непосредственной близости от поверхности этой фазы. А вот разность внешних потенциалов Ψ_α и Ψ_β , равную разности потенциалов в точках в вакууме вблизи поверхности фаз α и β , и называемую **вольта-потенциалом** $V_{\alpha\beta}$ вполне можно измерить.

Очевидно, что связь гальвани-потенциала с вольта-потенциалом выражается простым соотношением:

$$\phi_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta} + \chi_\beta - \chi_\alpha. \quad (3.2)$$

3.4. Электродный потенциал в электрохимии.

Электроды сравнения

Невозможность измерить гальвани-потенциал отдельного электрода не представляет препятствий для электрохимических измерений. Для электрохимии важно не абсолютное значение потенциала, а его изменение при изменении тех или иных условий. В то же время измерить ЭДС цепи можно с высокой точностью. Значит, если бы существовали электроды, гальвани-потенциал которых (хоть и неизвестный) всегда оставался бы неизменным, их можно

было бы принять за точку отсчёта и измерять потенциалы исследуемых электродов по отношению к потенциалу этого эталонного электрода. Такие эталонные электроды получили название *электродов сравнения* (в англоязычной литературе *reference electrodes*); подобным образом температуру в шкале Цельсия измеряют относительно температуры фазового перехода чистой воды, которую принимают за 0° . Электродный потенциал в электрохимии определяется как ЭДС цепи, составленной из данного электрода и электрода сравнения.

Ясно, что электрод сравнения должен быть хорошо воспроизводим и иметь гарантированно одно и то же значение потенциала в разных лабораториях в разное время. При измерениях в водных растворах каноническим считается *стандартный водородный электрод*, устройство которого показано на рис. 3.9.

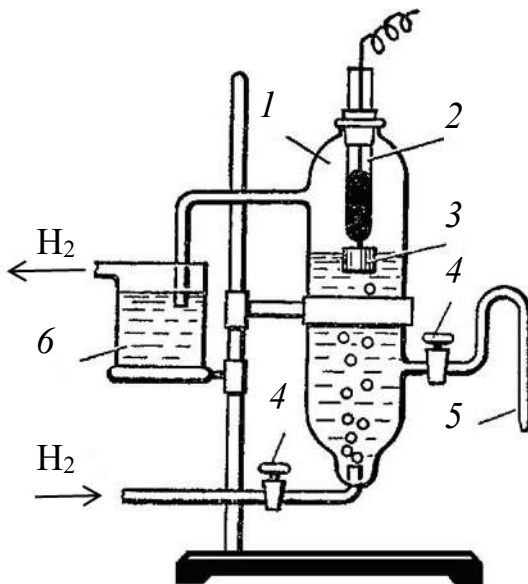


Рис. 3.9. Устройство водородного электрода (объяснения в тексте)

В сосуд 1 залит раствор серной кислоты с активностью ионов водорода, равной единице. Сверху в этот раствор вводится электрод 3 из платинированной платины (подробнее о платинированной платине см. гл. 2.6). Нижняя часть этого электрода находится в растворе, а верхняя – в газовой атмосфере над раствором. Токоотвод от электрода 3 во внешнюю цепь обеспечивается ртутным контактом 2. Через раствор снизу пропускаются пузырьки чистого водорода, так что всё газовое пространство заполнено водородом под атмосферным давлением. Обычно принимается, что это давление равно 1 атм. Для прецизионных измерений вводится поправка на отклонение давления водорода от 1 атм. Эта поправка невелика и, например, для давления 740 мм рт. ст. она близка к 0,7 мВ. Водород выходит через гидрозатвор 6, чем сохраняется его чистота в пространстве над раствором серной кислоты. С помощью отвода 5 обеспечивается соединение с электролитом исследуемого электрода. Так создаётся электрохимическая цепь из исследуемого электрода и электрода сравнения. **Потенциал стандартного водородного электрода принимается за 0 В при всех температурах.** На водородном электроде реализуется равновесие



Важнейшим требованием к водородному электроду является чистота раствора и водорода. Следует использовать водород, полученный электролизом. Баллонный водород, получаемый из органического топлива, содержит микропримеси серы и других каталитических ядов (подробнее об этом в разд. 4), которые отравляют платинированную платину. В растворе недопустимы такие примеси (даже в следовых количествах), как соединения мышьяка, ртути, свинца, серебра и даже меди.

Стандартный водородный электрод является основным, но не единственным электродом сравнения. Он обеспечивает высокую точность и надёжность, но не очень удобен в практическом применении. Существуют и другие электроды сравнения, о которых будет рассказано дальше.

Измерения электродного потенциала, т.е. измерение ЭДС цепи, составленной из изучаемого электрода и электрода сравнения, имеет

свои особенности. Эти измерения надо проводить так, чтобы через исследуемую систему не протекал ток. Как будет показано в разд. 4, протекание тока через электрод (независимо от того, проходят ли там фарадеевские процессы или нет) приводит к изменению потенциала этого электрода. Это утверждение относится как к исследуемому электроду, так и к электроду сравнения. Известный немецкий физик И. Поггендорф (Johann Christian Poggendorff) (рис. 3.10) предложил измерять ЭДС гальванических цепей так называемым компенсационным методом.



Рис. 3.10. Поггендорф (1796–1877)

При измерениях компенсационным методом в момент измерений ток через систему не протекает (точнее, он не превышает предела чувствительности измерительного прибора – гальванометра). Схема измерений компенсационным методом Поггендорфа приведена на рис. 3.11.

При измерениях компенсационным методом в момент измерений ток через систему не протекает (точнее, он не превышает предела чувствительности измерительного прибора – гальванометра). Схема измерений компенсационным методом Поггендорфа приведена на рис. 3.11.

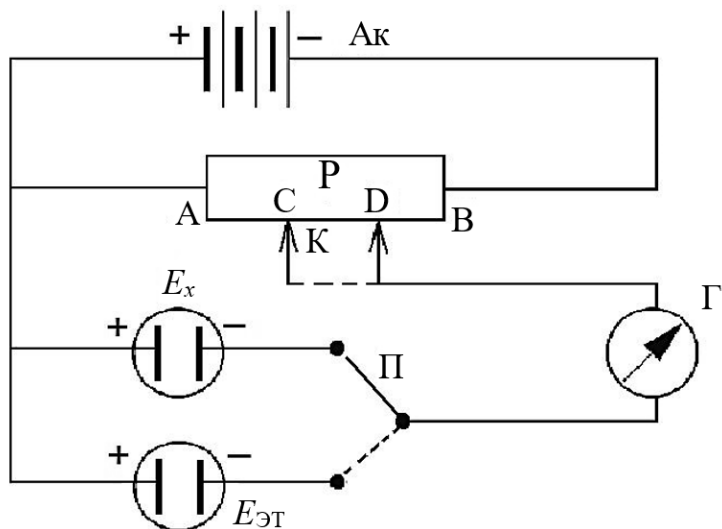


Рис. 3.11. Схема измерения ЭДС компенсационным методом

На реостат P подаётся напряжение от батареи аккумуляторов Ак, причём это напряжение должно быть заведомо больше, чем измеряемая ЭДС (здесь уместно заметить, что честь изобретения реостата также принадлежит И. Поггендорфу).

Очевидно, что перемещение подвижного контакта K реостата от точки A до точки B позволяет снимать с него напряжение от 0 В до напряжения всей батареи аккумуляторов.

Таким образом, реостат здесь играет роль потенциометра. В измерительную цепь включаются гальванометр G и один из источников ЭДС: измеряемая ячейка, содержащая исследуемый электрод с ЭДС E_x и эталонный элемент (так называемый нормальный элемент), имеющий постоянную, хорошо воспроизводимую ЭДС $E_{\text{эт}}$. Выбор источника ЭДС обеспечивается переключателем Π .

Вначале устанавливают переключатель Π в такое положение, чтобы ток протекал по цепи, в которой находятся измеряемая ячейка и гальванометр. Перемещают подвижный контакт реостата в такую точку, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока (точка D на рис. 3.11).

Затем переводят переключатель в такое положение, чтобы в измерительную цепь попали гальванометр и нормальный элемент. Вновь перемещают подвижный контакт реостата в такую точку, чтобы гальванометр показывал отсутствие тока (точка C на рис. 3.11). Очевидно, что отношение $E_x:E_{\text{эт}}$ равно отношению отрезков $AD:AC$ на реостате.

Поскольку $E_{\text{эт}}$ известна, ЭДС измеряемой ячейки вычисляется по формуле

$$E_x = E_{\text{эт}} \cdot (AD:AC). \quad (3.4)$$

Американский химик Эдвард Вестон (Edward Weston) в 1892 г. предложил ртутно-кадмиевый элемент, получивший название нормального элемента (*элемента Вестона*). Его устройство показано на рис. 3.12.

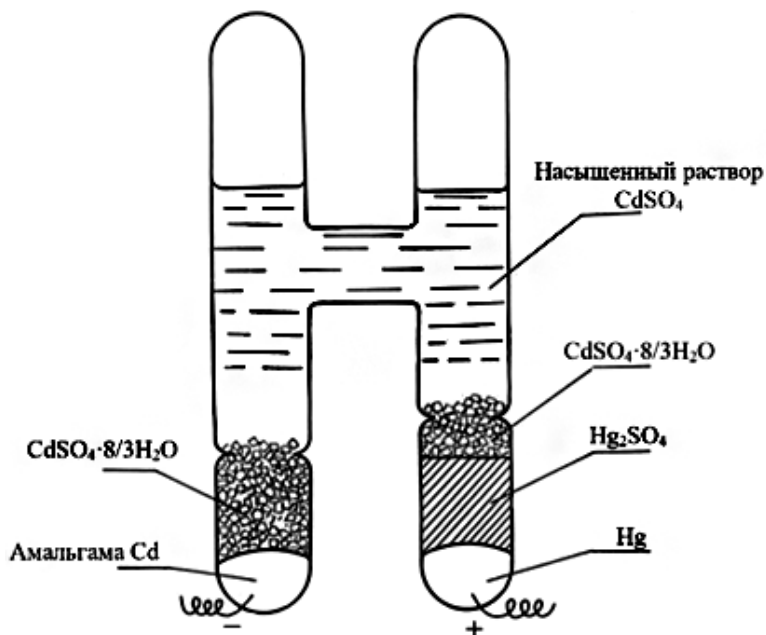


Рис. 3.12. Схема нормального элемента Вестона

Корпусом нормального элемента является H-образный стеклянный сосуд, который запаивается после заполнения. Положительный электрод (в правом колене на рис. 3.12) – это ртуть, контактирующая с нерастворимым сульфатом ртути Hg_2SO_4 и с насыщенным раствором сульфата кадмия CdSO_4 . Для гарантии того, что раствор насыщен, в нём имеется избыток кристаллов $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$. Отрицательный электрод – это амальгама кадмия, контактирующая с тем же насыщенным раствором CdSO_4 . Амальгама кадмия содержит от 6 до 12% кадмия и представляет собой двухфазную систему, состоящую из жидкой амальгамы, содержащей около 4% кадмия, и твёрдой амальгамы, содержащей 14% кадмия. Такая электрохимическая система хорошо воспроизводима и стабильна, что позволяет применять элемент в качестве источника опорного напряжения и эталона напряжения в метрологии. ЭДС такого насыщенного нормального элемента зависит от температуры,

и при температуре 20°C составляет $1,01864 \pm 0,00002$ В. Температурная зависимость ЭДС насыщенного нормального элемента описывается уравнением

$$E^t = E^{20} - 4 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 10^{-6} (t - 20)^2 - 10^{-8} (t - 20)^3, \quad (3.5)$$

где E^t – ЭДС при температуре t ; E^{20} – ЭДС при температуре 20°C, В.

Изменение ЭДС насыщенного нормального элемента с изменением температуры определяется, в основном, изменением растворимости (т.е. концентрации насыщенного раствора) сульфата кадмия.

Существуют также ненасыщенные нормальные элементы, в которых используется более разбавленный раствор сульфата кадмия (насыщенного при температуре 4°C) и, естественно, отсутствуют кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$.

В этом случае концентрация раствора не изменяется с температурой, и температурный коэффициент ЭДС ничтожно мал – менее 1 мкВ/°C.

3.5. Первый закон термодинамики в электрохимии. Уравнение Нернста

Как известно, *первый закон (первое начало) термодинамики* первоначально, благодаря трудам Ю. Майера (Julius Robert von Mayer, рис. 3.13) и Дж. Джоуля (James Prescott Joule, рис. 3.14) постулировал сохранение энергии при взаимном превращении теплоты и механической работы.



Рис. 3.13. Ю. Майер
(1814–1878)



Рис. 3.14. Дж. Джоуль
(1818–1889)

Позже этот закон был распространён на иные формы энергии. Применительно к электрохимии первый закон термодинамики состоит в строгом равенстве химической энергии, потраченной на выработку электроэнергии в гальваническом элементе, или полученной в результате электролиза. Электрическая энергия равна произведению пропущенного количества электричества Q на напряжение. Термодинамика рассматривает равновесные процессы, поэтому в условиях равновесия (т.е. в отсутствие тока) напряжение равно ЭДС E . Если нормировать все экстенсивные величины на 1 моль, то по законам Фарадея $Q = nF$.

Таким образом, электрическая энергия, выделенная или затраченная при электрохимическом превращении 1 моля вещества, составляет nFE . Изменение химической энергии в этом случае равно изменению свободной энергии Гиббса ΔG .

Следовательно, электрохимическое выражение первого закона термодинамики имеет вид:

$$-\Delta G = nFE. \quad (3.6a)$$

Знак «минус» соответствует тому факту, что при выработке электрической энергии химическая энергия (свободная энергия Гиббса) уменьшается.

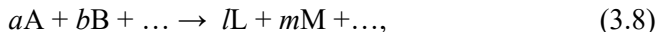
Уравнение (3.6) часто используют для расчётов ЭДС на основании затраты химической энергии

$$E = -\Delta G/nF. \quad (3.6b)$$

ЭДС электрохимической цепи соответствует максимальной работе $A_{\max}$, которую можно совершить при протекании токообразующего процесса в расчёте на 1 моль реагента:

$$A_{\max} = nFE. \quad (3.7)$$

В самом общем виде любую химическую реакцию (в том числе и токообразующую реакцию) можно записать в виде уравнения



где A и B – исходные вещества, L и M – продукты реакции, a , b , l и m – соответствующие стехиометрические коэффициенты. Изменение свободной энергии при протекании этой реакции ΔG зависит от активностей исходных веществ и продуктов (*изотерма Вант-Гоффа*):

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \left(\frac{\bar{a}_L^l \cdot \bar{a}_M^m}{\bar{a}_A^a \cdot \bar{a}_B^b} \right), \quad (3.9)$$

где K – константа равновесия, а под знаком логарифма стоят безразмерные относительные активности¹⁹. Если активности исходных веществ и продуктов реакции равны равновесным, то реакция протекать не может и $\Delta G = 0$. Чем больше исходные активности отклоняются от равновесных, тем большую энергию можно получить при протекании реакции. В случае, когда все участники реакции находятся в стандартном состоянии (твёрдые вещества, растворы с активностью, равной единице, газы с парциальным давлением 1 атм.), иными словами, если $a_A = a_B = a_L = a_M = 1$, вычитаемое в уравнении (3.9) становится равным нулю, а изменение свободной энергии называют стандартным:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (3.10)$$

Если реакция (3.8) является токообразующей и протекает, например, в гальваническом элементе, то с учётом уравнений (3.6а) и (3.6б) зависимость ЭДС от активностей участников токообразующего процесса можно выразить простым уравнением

$$E = \frac{RT \ln K}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{a}_A^a \cdot \bar{a}_B^b}{\bar{a}_L^l \cdot \bar{a}_M^m} \right). \quad (3.11а)$$

Уравнение (3.11а) было названо в честь лауреата Нобелевской премии В. Нернста (Walther Hermann Nernst, рис. 3.15).

Первое слагаемое в уравнении (3.11а) соответствует ЭДС электрохимической цепи, в которой все участники токообразующего процесса находятся в стандартном состоянии, т.е. их активности равны единице. Поэтому его называют **стандартной ЭДС** (E^0) и уравнение (3.11а) записывают в виде

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{a}_A^a \cdot \bar{a}_B^b}{\bar{a}_L^l \cdot \bar{a}_M^m} \right). \quad (3.11б)$$

¹⁹ Относительная активность $\bar{a}$ – это безразмерная величина, равная отношению заданной активности (моль/л) к стандартной, принимаемой за 1 моль/л.

Уравнение (3.11б) справедливо для любой электрохимической цепи, в том числе и для цепи, составленной из изучаемого электрода и электрода сравнения.

Таким образом, уравнение Нернста показывает, как изменяется потенциал электрода с изменением активности потенциалопределяющих компонентов.

Часто уравнение Нернста записывают не через натуральные, а через десятичные логарифмы:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \left(\frac{\bar{a}_A^a \cdot \bar{a}_B^b}{\bar{a}_L^l \cdot \bar{a}_M^m} \right). \quad (3.11в)$$

При температуре 25°C $RT/F = 25,7$ мВ и $2,3RT/F = 59,1$ мВ. Таким образом, изменение активности потенциалопределяющего иона на порядок величины для процесса с участием одного электрона ($n = 1$) приводит к изменению равновесного потенциала на 59 мВ, а для двухэлектронного процесса это изменение составляет 29,5 мВ (при приближенных расчётах эти величины часто округляют до 60 и 30 мВ соответственно).



Рис. 3.15. В. Нернст
(1864–1941)

Вообще сомножитель $2,3RT/F$ играет важную роль в электрохимии. В Приложении (табл. П2) приведены значения этого сомножителя при разных температурах.

Поясним порядок вычисления потенциалов отдельных электродов по уравнению Нернста на нескольких примерах.

Пример 1. Пусть исследуемый электрод – это медная пластинка, погруженная в раствор сульфата меди определённой концентрации и, следовательно, с определённой активностью ионов меди $a_{\text{Cu}^{2+}}$.

На этом электроде устанавливается равновесие



Уравнение Нернста для равновесного потенциала ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}}$) такого электрода имеет вид:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{Cu}^{2+}}}{\bar{a}_{\text{Cu}}} \right) = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \left(\frac{\bar{a}_{\text{Cu}^{2+}}}{\bar{a}_{\text{Cu}}} \right), \quad (3.13a)$$

поскольку в данном случае $n = 2$.

В числителе выражения, стоящего под логарифмом, всегда записываются активности окисленной формы, в знаменателе – активности восстановленной формы.

Восстановленной формой в данном случае является металлическая медь, и именно такое состояние принимается за стандартное. Следовательно, $a_{\text{Cu}} = 1$, и уравнение (3.13a) упрощается:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{p}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \bar{a}_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \bar{a}_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (3.13б)$$

Уравнение типа (3.13б) справедливо для всех металлических электродов, находящихся в растворе своей соли.

Пример 2. Исследуемый электрод – платиновая проволока, погруженная в раствор, содержащий одновременно соли двух- и трёхвалентного железа с соответствующими активностями $a_{\text{Fe}^{2+}}$ и $a_{\text{Fe}^{3+}}$. На таком электроде реализуется равновесие



В данном случае $n = 1$, окисленная форма – это Fe^{3+} , а восстановленная форма – это Fe^{2+} . Уравнение Нернста имеет вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{p}} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{Fe}^{3+}}}{\bar{a}_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2,3 \frac{RT}{F} \lg \left(\frac{\bar{a}_{\text{Fe}^{3+}}}{\bar{a}_{\text{Fe}^{2+}}} \right). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Активность не слишком разбавленных растворов заметно отличается от их концентрации (см. гл. 2.5), т.е. коэффициент активности значительно отличается от единицы. Поэтому вычисления, например по уравнению (3.13б), с использованием концентрации

CuSO_4 вместо активности приводит к значительным ошибкам. Активности растворов двух- и трёхвалентного железа также заметно отличаются от концентраций, но в данном случае коэффициенты активности ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} близки, и отношение активностей в уравнении (3.15) можно заменить отношением концентраций.

Пример 3. Исследуемый электрод – это графитовый стержень, погруженный в раствор хлорида натрия (с известной активностью ионов хлорида a_{Cl^-}), омываемый газообразным хлором. Так реализуется хлорный электрод, аналогичный описанному выше водородному электроду.

На хлорном электроде устанавливается равновесие:



В данном случае окисленная форма – это газообразный хлор, восстановленная форма – ионы хлорида. $n = 1$ (один электрон на один ион хлорида). Уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\text{P}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\bar{a}_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{\bar{a}_{\text{Cl}^-}} \right) = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 2,3 \frac{RT}{F} \lg \left(\frac{\bar{a}_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{\bar{a}_{\text{Cl}^-}} \right). \quad (3.17a)$$

Активность газообразного хлора в данном случае стоит в степени $1/2$, так как на один электрон приходится половина двухатомной молекулы хлора.

Если, как в большинстве случаев, газообразный хлор находится под атмосферным давлением, т.е. в стандартном состоянии, можно принять $a_{\text{Cl}_2} = 1$ и упростить уравнение (учитывая, что $\ln(1/a) \equiv -\ln a$):

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\text{P}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \bar{a}_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \lg \bar{a}_{\text{Cl}^-}. \quad (3.17б)$$

Следует обратить внимание на то, что если увеличение активности (или концентрации) потенциалопределяющего катиона приводит к смещению равновесного потенциала в положительную сторону (уравнение 3.13б), то увеличение активности потенциалопределяющего аниона приводит к смещению равновесного потенциала в отрицательную сторону.

В приведенных выше уравнениях фигурирует значение стандартной ЭДС гальванической цепи E^0 . Если один из электродов гальванической цепи – это электрод сравнения, то E^0 имеет смысл **стандартного потенциала** исследуемого электрода. Значения E^0 для многих электрохимических систем измерены с высокой точностью и приводятся в справочниках. В Приложении (табл. ПЗ и П4) приведены значения стандартных потенциалов для некоторых электродов.

Наиболее сильными восстановителями являются вещества, характеризующиеся наиболее отрицательным стандартным потенциалом. В таблице ПЗ и П4 – это ион азиды, металлические литий и калий. Наиболее сильные окислители характеризуются наиболее положительными значениями стандартных потенциалов (элементарный фтор).

Разница между стандартными потенциалами наиболее сильных окислителей и наиболее сильных восстановителей составляет около 6 В – это максимальное значение ЭДС, которое может иметь электрохимическая система.

Уравнение Нернста постулирует логарифмическую зависимость между потенциалом и активностью (или концентрацией) потенциалопределяющих ионов. Это ограничивает применимость такого уравнения. Действительно, при стремлении какого-либо аргумента к нулю его логарифм стремится к минус бесконечности. Формально, например, для медного электрода (уравнение 3.13б) равновесный потенциал в растворе соли Cu^{2+} с концентрацией 10^{-12} М составил бы около $-0,02$ В, т.е. оказался бы отрицательнее потенциала водородного электрода. В реальности при разбавлении растворов ниже определённых пределов бестоковый потенциал начинает определяться посторонними (неконтролируемыми) редокс-системами, обычно примесями в растворе. Считается, что при обычных уровнях очистки реактивов уравнение Нернста выполняется при концентрации потенциалопределяющих ионов выше некоторого порога, который находится в интервале примерно от 10^{-7} до 10^{-5} М.

3.6. Электроды первого и второго рода

Как указано в параграфе 1.4.1, каждая токообразующая реакция, протекающая в электрохимической системе, представляет собой сумму двух сопряженных реакций, протекающих на каждом электроде. В электродных реакциях в обязательном порядке участвуют электроны, в уравнение общей токообразующей реакции электроны не входят.

Особый интерес представляют так называемые *симметричные цепи* и протекающие в них *нулевые суммарные реакции*. Примером может быть электролизёр, в котором оба электрода изготовлены из серебра, а электролитом служит водный раствор нитрата серебра. На аноде такого электролизёра происходит растворение серебра

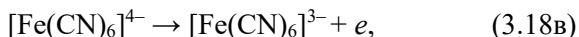


а на катоде – его осаждение



В результате никакие вещества не расходуются и не образуются, поэтому реакция и называется нулевой.

Другой пример симметричной цепи – это электролизёр с двумя инертными электродами и электролитом, содержащем ионы ферро- и феррицианида. В этом случае анодный процесс состоит в окислении иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



а катодный процесс – в восстановлении иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



Симметричные цепи и нулевые реакции имеют очень большое практическое значение. В главе 1.6 уже упоминались гравиметрические кулометры, в которых реализуются нулевые реакции. В лабораторной практике распространены водородные и кислородные насосы и концентраторы, являющиеся, по существу, симметричными цепями. Такие же устройства используют и в промышленном масштабе для очистки водорода. В цветной металлургии широко распространено электрорафинирование, основанное

именно на проведении нулевых реакций (гл. 1.2). При исследованиях механизма катодного осаждения и анодной пассивации широко распространены измерения с симметричными ячейками, содержащими два одинаковых литиевых электрода.

Различают *обращаемые и необращаемые электродные реакции*. В первом случае реакция может идти в обоих направлениях – анодном и катодном. Примерами обратимых реакций могут служить упоминавшиеся выше окисление ионов двухвалентного железа и восстановление ионов трёхвалентного железа (3.14):



а также выделение и ионизация водорода (3.13):



Примером необратимой реакции может служить восстановление пероксида водорода с образованием воды:



Все попытки окислить воду до пероксида водорода кончались неудачей, единственным продуктом окисления (более глубокого) был газообразный кислород.

Другой пример необратимой электродной реакции – это анодное окисление метанола в кислой среде:



Было потрачено много усилий на то, чтобы катодно восстановить диоксид углерода именно до метанола, т.е. провести реакцию (3.20) в обратном направлении, но до сих пор это не удаётся.

Следует различать понятия *«обращаемая» и «обратимая» реакция*. В первом случае электродная реакция в принципе может протекать в обоих направлениях, неважно с какой скоростью. Во втором случае скорости прямой и обратной электродной реакции не должны быть слишком малыми, и такие реакции не слишком отклоняются от термодинамического равновесия.

При протекании электродной реакции материал электрода может участвовать в токообразующем процессе, а может и не участвовать. В первом случае электроды относят к категории *«расходуемых»*, причем не имеет значения, уменьшается ли количество

электродного материала в процессе, или увеличивается. К расходуемым электродам относятся, например, все электроды в гальваностегии; аноды при этом растворяются, и их масса уменьшается, а на катодах осаждается металлический осадок, и их масса возрастает. Электроды в щелочных или кислотных аккумуляторах также участвуют непосредственно в токообразующих процессах. При разряде свинцового аккумулятора на отрицательных электродах растворяется свинец и осаждается сульфат свинца, а на положительных электродах расходуется диоксид свинца и образуется опять-таки сульфат свинца. Все эти электроды расходуемые.

В случае, когда электрод не участвует в электродной реакции, (являясь только проводником электронов и, в некоторых случаях, катализатором) электроды относят к *«нерасходуемым» (инертным)* электродам. Такие электроды используются, например, в водородно-кислородных топливных элементах. При их работе на нерасходуемых электродах происходят процессы восстановления кислорода и окисления водорода (подаваемых извне), а сам материал электрода не изменяется. То же происходит с электродами хлорного электролизёра, на одном из которых выделяется газообразный хлор, а на другом выделяется водород. Рассматривавшийся выше платиновый электрод в растворе солей железа также относится к категории нерасходуемых, на нём протекают реакции (3.14), а масса самого электрода не изменяется.

По другому признаку электроды делятся на *электроды I и II рода*. К категории *электродов I рода* относят все металлические электроды в растворах их солей; здесь реализуется простое равновесие между атомами металла и ионами в растворе. К категории электродов I рода относят также различные сплавные, в том числе амальгамные электроды, находящиеся в растворах солей того металла, какой сплав образуется в электродном процессе. Примером может служить амальгама кадмия в растворе соли кадмия. Интеркаляционные электроды также относятся к категории электродов I рода. Наиболее известный пример интеркаляционных электродов – это отрицательный (в частности, графитовый) электрод литий-ионного аккумулятора, в который при катодном процессе внедряется

(интеркалирует) литий, и реализуется равновесие между атомами внедрённого лития и ионами лития в электролите. Наконец, к категории электродов I рода относятся все редокс-электроды (например, платиновый электрод в растворе солей железа разной валентности или в растворе смеси хинона и гидрохинона) и газовые электроды (водородный, хлорный, кислородный и т.д.).

Обычно потенциалы электродов I рода вычисляются по уравнению, аналогичному уравнению (3.13б).

Для сплавных, в том числе амальгамных, и интеркаляционных электродов активность металла не равна единице и уравнение (3.13а) не упрощается до уравнения (3.13б).

В этом случае в знаменателе уравнения типа (3.13а) стоит активность металла, растворённого в ртути или интеркалированного в графит.

Электроды II рода более сложны. Они состоят из металла, покрытого слоем нерастворимого соединения этого металла, и погружены в раствор, имеющий общий анион с этим нерастворимым осадком. Например, так называемый **хлорсеребряный электрод** – это серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра и погружённая в раствор хлорида калия.

Состав этого электрода можно выразить как $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$. Аналогично устроены **каломельный электрод** ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), **ртутно-оксидный электрод** ($\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$), **ртутно-сульфатный электрод** ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) и некоторые другие.

Электроды II рода очень удобны для использования в качестве электродов сравнения. Наиболее популярным электродом сравнения является каломельный.

Потенциал каломельного электрода определяется активностью анионов хлорида в растворе. В то же время потенциалопределяющими ионами являются катионы одновалентной ртути:

$$E^{\text{P}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \bar{a}_{\text{Hg}^+}. \quad (3.21)$$

Однако, поскольку хлорид одновалентной ртути практически нерастворим, и всегда существует твёрдая фаза, справедливо

соотношение $a_{\text{Hg}^+} a_{\text{Cl}^-} = \text{ПР}$, или $a_{\text{Hg}^+} = \text{ПР}/a_{\text{Cl}^-}$, где ПР – произведение растворимости. В этом случае уравнение (3.21) приобретает вид:

$$E^{\text{P}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ПР}}{\bar{a}_{\text{Cl}^-}} = E^{0^*} - \frac{RT}{F} \ln \bar{a}_{\text{Cl}^-} = E^{0^*} - 2,3 \frac{RT}{F} \lg \bar{a}_{\text{Cl}^-}, \quad (3.22)$$

с введением нового значения стандартного потенциала $E^{0^*} = E^0 + (RT/F) \ln(\text{ПР})$.

Устройство каломельного электрода показано на рис. 3.16.

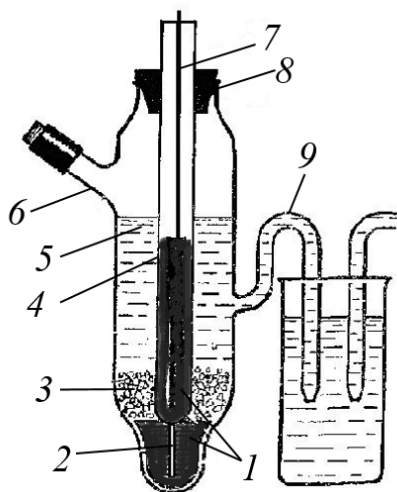


Рис. 3.16. Устройство каломельного электрода (объяснения в тексте)

В нижней части сосуда находится тщательно очищенная ртуть (1) (ртуть используется также для контакта с платиновой проволокой (2), служащей для токоотвода во внешнюю цепь через проводник (7), впаянный в трубку (4)).

Над ртутью находится паста из смеси ртути с каломелью Hg_2Cl_2 (3), а выше находится 1 М или 0,1 М раствор KCl (5). Отвод (6) служит для выхода газов при заполнении сосуда, отвод (9) соединяет раствор в электроде сравнения с раствором в переходном сосуде, заглушка (8) фиксирует стеклянную трубку (4).

Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации раствора KCl и температуры. Для децимолярного каломельного электрода температурная зависимость потенциала выражается приближенным уравнением

$$E = 0,3365 - 0,00006 (t - 25), \quad (3.23a)$$

где t – температура по Цельсию.

Для одномолярного каломельного электрода та же зависимость имеет вид:

$$E = 0,2828 - 0,00024 (t - 25). \quad (3.23б)$$

Широкое распространение получил насыщенный каломельный электрод, где над слоем пасты из ртути и каломели находится осадок кристаллов KCl, так что раствор KCl всегда насыщен. Поскольку растворимость KCl заметно изменяется с температурой, температурная зависимость потенциала насыщенного каломельного электрода намного больше, чем для одно- и децимолярных электродов и выражается уравнением:

$$E = 0,2438 - 0,00065 (t - 25). \quad (3.23в)$$

Каломельный и хлорсеребряный электроды используются в качестве электродов сравнения в хлоридных растворах, ртутно-оксидный электрод пригоден для щелочных, а ртутно-сульфатный электрод – для сульфатных растворов.

В качестве электродов сравнения широко используются и другие электроды I рода, кроме стандартного водородного. Ближайший аналог стандартного водородного электрода – это «**обратимый**» **водородный электрод**. В этом электроде в качестве электролита используется раствор серной кислоты с той же активностью (с тем же значением pH), что и исследуемый раствор. Обратимый водородный электрод очень удобен при исследовании процессов с участием ионов водорода. При описании эксперимента обычно указывают, какой именно водородный электрод был использован в качестве электрода сравнения – стандартный (или нормальный) или обратимый. В первом случае около значения потенциала ставят пометку с.в.э. (или н.в.э.), например, $E = 0,6$ В (с.в.э.).

Во втором случае ставят пометку (о.в.э.). В англоязычной литературе используют пометки (s.h.e.), (n.h.e.) и (r.h.e.) (standard hydrogen electrode, normal hydrogen electrode, reversible hydrogen electrode).

При исследованиях литиевых электрохимических систем с апротонными электролитами обычно используют литиевый электрод сравнения в том же электролите. На таком электроде реализуется равновесие



При измерениях в водных растворах популярен **хингидронный электрод**, представляющий платину в растворе эквимольной смеси хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$; такая смесь называется хингидрон. На хингидронном электроде реализуется равновесие



со стандартным потенциалом 0,6992 В.

Зависимость потенциала хингидронного электрода от температуры и рН выражается уравнением:

$$E = 0,6992 - 0,00074 (t - 25) - [0,0591 + 0,0002 (t - 25)]\text{pH}. \quad (3.26)$$

Хингидронный электрод удобен для измерений рН растворов.

В органической электрохимии часто в качестве электрода сравнения используют редокс-систему ферроцен–феррициний. Ферроцен – металлоорганическое (железоорганическое) соединение $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, молекулу которого можно представить в виде сэндвича, в котором атом железа зажат между двумя цикlopентадиенильными кольцами (рис. 3.17).

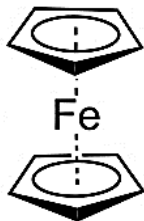


Рис. 3.17. Схематическое изображение молекулы ферроцена

Одноэлектронное окисление ферроцена приводит к изменению валентности железа до значения +1 и образованию катиона феррициния. Электрохимическая система Fc^+/Fc (ферроцен–феррициний) высокообратима и имеет хорошо воспроизводимый потенциал, близкий к значению +0,64 В (с.в.э.).

3.7. Правило Лютера

Стандартные потенциалы редокс-систем, состоящих из ионов одного и того же металла в разных степенях окисления, связаны между собой законом сохранения энергии. Эта связь была установлена Р. Лютером (Robert Thomas Diedrich Luther, рис. 3.18) и получила название правила Лютера.

В общем виде, если металл М может иметь ионы разной степени окисления, то процесс окисления этого металла возможен как ступенчато, так и за одно превращение. Иными словами, возможны два пути полного окисления металла М:

- (а) $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n_1+} + n_1e$,
- (б) $\text{M}^{n_1+} \rightarrow \text{M}^{(n_1+n_2)+} + n_2e$ или
- (в) $\text{M} \rightarrow \text{M}^{(n_1+n_2)+} + (n_1 + n_2)e$.

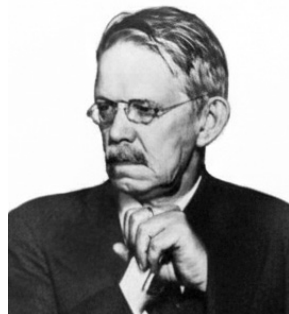


Рис. 3.18. Р. Лютер
(1867–1945)

В соответствии с законом сохранения энергии для этих процессов справедливо следующее соотношение свободных энергий Гиббса

$$\Delta G_{\text{M}/\text{M}^{n_1+}} + \Delta G_{\text{M}^{n_1+}/\text{M}^{(n_1+n_2)+}} = \Delta G_{\text{M}/\text{M}^{(n_1+n_2)+}} \quad (3.27)$$

и, соответственно (по уравнению (3.6б)), следующее соотношение стандартных потенциалов:

$$n_1 FE_{\text{M}/\text{M}^{n_1+}} + n_2 FE_{\text{M}^{n_1+}/\text{M}^{(n_1+n_2)+}} = (n_1 + n_2) FE_{\text{M}/\text{M}^{(n_1+n_2)+}} \quad (3.28)$$

Например, для редокс-реакций с участием железа

$$\Delta G^0_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}} = \Delta G^0_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}} + \Delta G^0_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}} \quad (3.29)$$

и

$$n_1 E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = n_2 E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + n_3 E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \quad (3.30)$$

В данном случае $n_1 = 3$, $n_2 = 2$, $n_3 = 1$, $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440$ В, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ В (см. Приложение, табл. ПЗ и П4), следовательно,

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = (2E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}) / 3 = -0,036 \text{ В.} \quad (3.31)$$

Отметим, что прямое экспериментальное определение $E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}}$ практически невозможно, поскольку ионы Fe^{3+} при контакте с металлическим железом в водном растворе мгновенно восстанавливаются до ионов Fe^{2+} .

Для более простой системы с участием меди, когда возможно существование ионов Cu^+ и Cu^{2+} , правило Лютера даёт следующее соотношение

$$2E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} \quad (3.32)$$

В соответствии с табл. ПЗ (см. Приложение), $2 \cdot 0,337 = 0,153 + 0,521$, что подтверждает справедливость правила Лютера.

3.8. Диаграммы Пурбэ

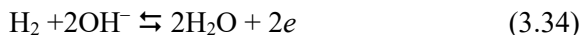
Во многих электрохимических реакциях в водных растворах принимают участие ионы H^+ или OH^- . Активности этих ионов в водных растворах взаимосвязаны ионным произведением воды (см. гл. 2.3):

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}} \approx 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л} \quad (3.33)$$

(знак приближенного равенства отражает изменения ионного произведения воды с температурой). Поэтому многие реакции в водных средах могут быть записаны как с участием ионов H^+ , так и с участием ионов OH^- , причём оба варианта термодинамически эквивалентны. Например, водородная реакция может быть записана в форме уравнения (3.3):



или в форме



(уравнение (3.3) обычно используют для отражения реакций в кислых, а уравнение (3.34) – в щелочных средах).

Для наглядного представления потенциалов в средах с разными значениями pH Марсель Пурбэ (Marcel Pourbaix, рис. 3.19) предложил использовать графики зависимости потенциала от pH, получившие название диаграмм Пурбэ.

Диаграммы Пурбэ являются, по существу, фазовыми диаграммами и показывают области потенциалов и значений pH для термодинамической устойчивости различных веществ. Они построены на основании уравнения Нернста и очень широко используются в исследованиях коррозии. На рисунке 3.20 приведена диаграмма Пурбэ для воды.



Рис. 3.19. М. Пурбэ
(1904–1998)

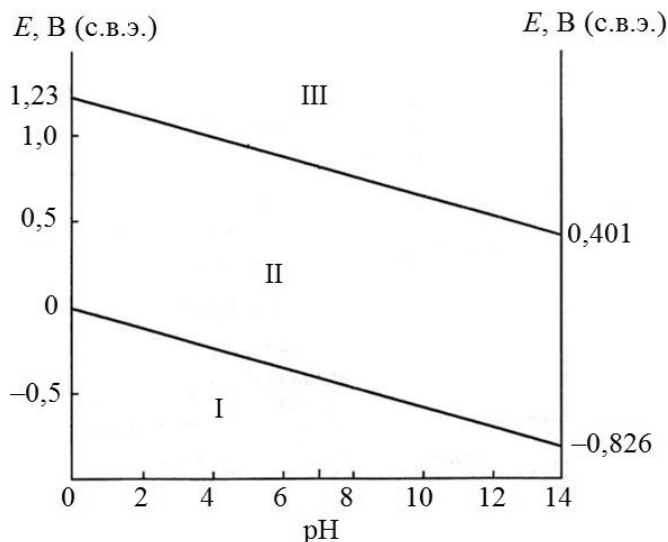


Рис. 3.20. Диаграмма термодинамической устойчивости воды

Две наклонные прямые на рис. 3.20 соответствуют зависимостям равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов от рН. Нижняя прямая проведена по уравнению Нернста для реакции (3.3) с учётом того, что стандартный потенциал равен нулю, а парциальное давление водорода равно 1 атм.:

$$E = (2,3RT/F) \lg a_{H^+} = - (2,3RT/F) \text{ рН}. \quad (3.35)$$

Верхняя прямая соответствует равновесным потенциалам кислородного электрода, равновесие которого выражается уравнениями



или



В соответствии с табл. ПЗ (см. Приложение) стандартный потенциал кислородного электрода равен 1,229 В, таким образом уравнение Нернста для процесса (3.36a) имеет вид

$$E = 1,229 \text{ В} + (2,3RT/F) \lg a_{H^+} = 1,229 \text{ В} - (2,3RT/F) \text{ рН}. \quad (3.36в)$$

Как видно, наклон прямых $dE/d\text{рН}$ в обоих случаях одинаков и составляет $-0,059 \text{ В}$. Область II между этими прямыми линиями соответствует области термодинамической устойчивости воды. В области III (выше верхней прямой) термодинамически устойчив газобразный кислород, в области I (ниже нижней прямой) устойчив газобразный водород.

Диаграмма Пурбэ для воды очень простая, в ней рассматриваются только фазы воды, водорода и кислорода. Другие диаграммы, описывающие системы с большим количеством фаз, намного сложнее. Для примера на рис. 3.21 приведена упрощённая диаграмма для соединений цинка.

Наклонные пунктирные прямые *a* и *в* соответствуют потенциалам водородного и кислородного электродов (как на рис. 3.20). Прямые линии на рис. 3.21 ограничивают области термодинамической устойчивости разных соединений цинка. Область ниже горизонтальных прямых 9 и наклонных прямых 5, 10 и 11 соответствует устойчивости металлического цинка. Прямые 9 соответствуют равновесию



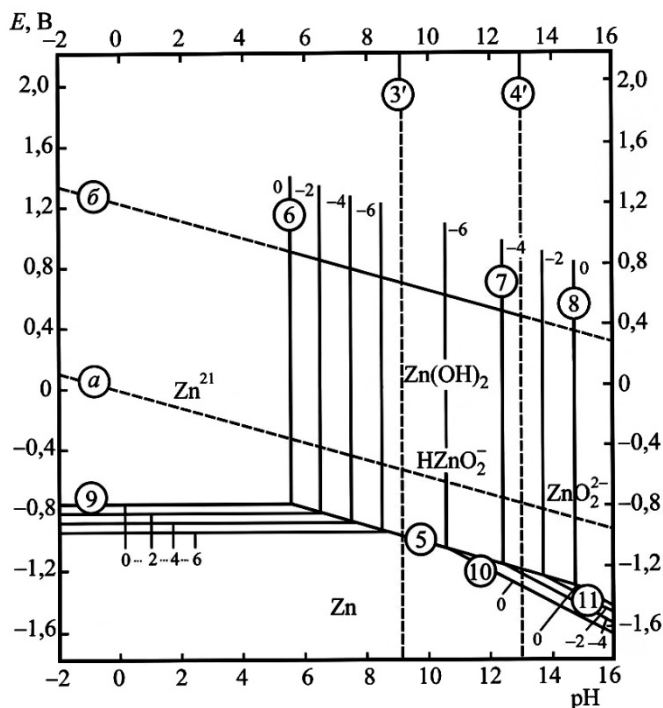
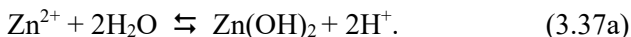


Рис. 3.21. Упрощённая диаграмма Пурбэ для соединений цинка

При потенциалах, более положительных, чем потенциалы линии 9, устойчивы ионы Zn^{2+} . Справа область их устойчивости ограничена вертикальными линиями 6, соответствующими возможности гидролиза ионов Zn^{2+} по уравнению



Справа от линии 6 устойчив твёрдый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Горизонтальные линии 9 и вертикальные линии 6 относятся к растворам с разной активностью ионов Zn^{2+} , соответственно, 1 М, 10^{-2} М, 10^{-4} М и 10^{-6} М.

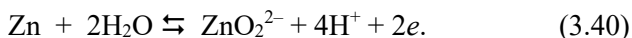
Наклонная прямая 5 соответствует анодному окислению цинка не до ионов Zn^{2+} , а до нерастворимого гидроксида цинка



При ещё более высоких значениях pH металлический цинк анодно окисляется до кислого цинката (наклонная прямая 10) по уравнению



а в сильно щелочных растворах – до среднего цинката (наклонная прямая 11) по уравнению



3.9. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал. Ион-селективные электроды

Зависимость потенциала электрода от активностей участников токообразующего процесса (уравнение Нернста) позволяет приготовить электрохимические цепи с ненулевой ЭДС из электродов, идентичных как по физическому состоянию, так и по химической природе. **Концентрационные цепи** могут содержать один электролит, но иметь электроды с разной активностью. Такие цепи называются **цепями без переноса**. В другом варианте концентрационная цепь содержит одинаковые электроды, но два контактирующих электролита с разной концентрацией. Такие цепи называются **цепями с переносом**.

Примером концентрационной цепи без переноса может быть цепь, в которой электролитом служит раствор сульфата кадмия, а электроды изготовлены из амальгамы кадмия с разной концентрацией и, следовательно, разной активностью растворённого кадмия: $\text{Cd}(\text{Hg}), c_1 \mid \text{CdSO}_4 \mid \text{Cd}(\text{Hg}), c_2$. В соответствии с уравнением Нернста потенциал левого электрода вычисляется по формуле

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Cd}^{2+}}}{\bar{a}_{\text{Cd}_1}}, \quad (3.41a)$$

а потенциал правого электрода – по формуле

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Cd}^{2+}}}{\bar{a}_{\text{Cd}_2}}. \quad (3.41b)$$

ЭДС такой цепи, т.е. разность потенциалов левого и правого электродов, составляет

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{\text{Cd}_2}}{\bar{a}_{\text{Cd}_1}}. \quad (3.42)$$

Потенциал электрода, у которого концентрация кадмия в амальгаме больше, более отрицателен, чем потенциал электрода с более разбавленной амальгамой. При замыкании такой цепи на нагрузку будет происходить анодное растворение кадмия из более концентрированной амальгамы



и его восстановление на электроде с более разбавленной амальгамой



и по мере разряда концентрации амальгам будут выравниваться. Таким образом, в концентрационной цепи без переноса протекает нулевая суммарная реакция. Гальванический элемент на основе такой концентрационной цепи без переноса будет работать до полного выравнивания концентрации в амальгамах обоих электродов, т.е. до выравнивания их потенциалов.

Примером концентрационной цепи с переносом может служить следующая цепь: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4, c_1 \parallel \text{ZnSO}_4, c_2 \mid \text{Zn}$.

Здесь одинаковые цинковые электроды погружены в растворы сульфата цинка с разной концентрацией. Растворы контактируют между собой через полупроницаемую перегородку или солевой мостик. В обоих случаях предотвращается конвективное перемешивание растворов.

По уравнению Нернста потенциал левого электрода вычисляется по формуле

$$E_1 = E^0 + (RT/2F) \ln \bar{a}_1, \quad (3.44a)$$

а потенциал правого электрода – по формуле

$$E_2 = E^0 + (RT/2F) \ln \bar{a}_2. \quad (3.44b)$$

Рассматриваемая цепь также является симметричной и в ней протекает нулевая суммарная реакция. Однако в этом случае ЭДС

концентрационной цепи не равна разности $E_1 - E_2$, поскольку здесь есть ещё одна граница раздела между электролитами. Неизвестный гальвани-потенциал этой границы должен быть алгебраически добавлен к разности $E_1 - E_2$.

Гальвани-потенциал на границе двух жидкостей называется **диффузионным потенциалом** (в англоязычной литературе **liquid junction potential**) и, как и все гальвани-потенциалы, не может быть точно измерен или вычислен. Однако причина и механизм его возникновения вполне понятны и могут быть пояснены с помощью рис. 3.22.

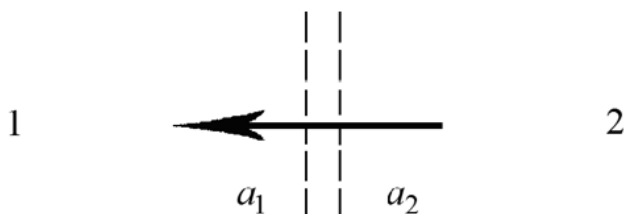


Рис. 3.22. Пояснение возникновения диффузионного потенциала

На рисунке 3.22 показаны два раствора одного состава, но разной концентрации (активности), разделённые полупроницаемой перегородкой, изображённой двумя пунктирными линиями. Полупроницаемая перегородка предотвращает смешивание растворов, но не препятствует диффузии ионов. Пусть активность раствора 2 больше, чем активность раствора 1 ($a_1 < a_2$). Из-за разности концентраций растворов 1 и 2 ионы будут диффундировать из раствора 2 в раствор 1, как показано стрелкой. Если бы подвижности анионов и катионов были равны (т.е. их числа переноса строго равны 0,5), то диффузия ионов была бы эквивалентна диффузии незаряженных молекул и не приводила бы к локальному разделению зарядов. В реальности подвижности анионов и катионов различны. Ионы, обладающие большей подвижностью, перемещаются быстрее, и поверхность раздела фаз заряжается знаком зарядового числа этих ионов со стороны более разбавленного раствора 1 и противоположным знаком со стороны более концентрированного раствора 2. Если большей подвижностью обладают анионы, то со стороны

более разбавленного раствора возникает избыток отрицательно заряженных ионов, а со стороны более концентрированного раствора накапливаются катионы, имеющие меньшую скорость.

В результате на границе двух фаз (на полупроницаемой перегородке) происходит локальное разделение зарядов, образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов, которая будет тормозить движение анионов через границу раздела фаз и ускорять движение катионов. В какой-то момент скорости перемещения ионов через границу раздела сравняются, и растворенное вещество начнет диффундировать как единое целое, а установившееся значение скачка потенциала более меняться не будет. Таким образом устанавливается стационарный режим переноса ионов, которому отвечает некоторое стационарное значение диффузионного потенциала.

Диффузионный потенциал не является термодинамической величиной, поскольку определяется кинетическими характеристиками (подвижностью ионов). Однако, несмотря на это, для приближенной оценки диффузионного потенциала используют термодинамический подход, состоящий в оценке работы переноса ионов через границу двух растворов. Не вдаваясь в подробности, можно отметить, что по физическому смыслу диффузионный потенциал определяется такими параметрами, как активности отдельных ионов и их числа переноса. Можно показать, что в общем виде диффузионный потенциал $\varphi_{\text{диф}}$ зависит от этих параметров следующим образом:

$$\varphi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \int_{(1)}^{(2)} \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln \bar{a}_i, \quad (3.45)$$

где t_i – число переноса i -го иона, z_i – его заряд.

Точное решение уравнения (3.45) невозможно, так как в него входят активности отдельных ионов, а известным может быть только средняя активность всего электролита. Приближенное решение уравнения (3.45) было дано П. Гендерсоном (P. Henderson). Исходя из предположения о том, что на границе двух растворов имеется тонкий переходный (диффузионный) слой, вне которого

составы растворов практически неизменны, а распределение ионов в пределах переходного слоя изменяется линейно, в общем случае он вывел следующее расчетное уравнение:

$$\Delta E = \varphi_{\text{диф}} = - \frac{RT}{F} \frac{\Sigma(\lambda_i^0 / z_i)(c_i'' - c_i')}{\Sigma \lambda_i^0 (c_i'' - c_i')} \ln \frac{\Sigma \lambda_i^0 c_i'}{\Sigma \lambda_i^0 c_i''}, \quad (3.46)$$

где λ_i^0 – предельная эквивалентная электрическая проводимость i -го вида ионов; c_i' и c_i'' – концентрации i -го вида ионов в растворах 1 и 2.

Уравнение (3.46) довольно громоздко. Очень часто используют это уравнение в некоторых частных случаях. Наиболее распространён случай, соответствующий рассмотренному выше примеру концентрационной цепи с переносом, когда растворы 1 и 2 имеют одинаковый состав, но разные концентрации. В этом случае диффузионный потенциал вычисляется по простому уравнению

$$\Delta E = \varphi_{\text{диф}} = - \frac{RT}{F} (t_- - t_+) \ln \frac{c_i'}{c_i''}. \quad (3.47)$$

Другой важный частный случай применения уравнения Гендерсона – это цепь, в которой растворы 1 и 2 содержат один общий ион и имеют одинаковую концентрацию. Приближенное уравнение Гендерсона в этом случае имеет вид:

$$\Delta E = \varphi_{\text{диф}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda'}{\Lambda''}, \quad (3.48)$$

где Λ' и Λ'' – эквивалентная электропроводность в растворе 1 и 2 соответственно.

Поскольку диффузионный потенциал зависит от соотношения скоростей разноименных ионов, т.е. от чисел переноса, появляется возможность искусственным образом элиминировать его влияние на электрохимические измерения. Чаще всего для элиминирования диффузионного потенциала в измерительную цепь включают дополнительный электролит, у которого числа переноса аниона и катиона близки, например насыщенный раствор хлорида калия. На рисунке 3.23 показан пример такого эксперимента для измерения потенциала медного электрода относительно водородного электрода сравнения.

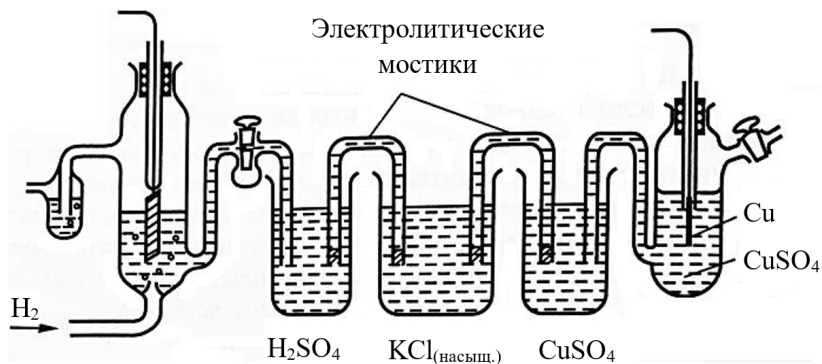


Рис. 3.23. Элиминирование диффузионного потенциала с использованием дополнительного электролита

В соответствии с рис. 3.23 для измерения потенциала медного электрода в растворе CuSO_4 относительно водородного электрода в растворе H_2SO_4 в измерительную цепь включают последовательно сосуды с растворами этих электродов и сосуд с насыщенным раствором хлорида калия. Таким образом, диффузионный потенциал на границе растворов CuSO_4 и H_2SO_4 , который может составлять десятки милливольт, заменяется суммой диффузионных потенциалов на границе растворов CuSO_4 и KCl и на границе растворов H_2SO_4 и KCl . На обеих этих границах заряд переносится в основном ионами калия и хлорида, поскольку их концентрация намного больше, чем концентрация ионов сульфата, меди и водорода. Этот суммарный диффузионный потенциал обычно не превышает 1 мВ. Рисунок 3.23 также наглядно показывает принцип действия электролитических мостиков, называемых иногда «электролитическими ключами».

Большое практическое значение имеют системы из двух растворов, разделённых перегородкой, проницаемой не для всех ионов (как на рис. 3.22). Обычно такие перегородки (мембраны) непроницаемы для крупных органических ионов. Предположим, что в системе, схема которой показана на рис. 3.22, раствор 1 содержит смесь солей CA и RA , причём катион C^+ и анион A^- имеют малые размеры и свободно проходят через мембрану, а для крупного

катиона R^+ мембрана непроницаема. Раствор 2 содержит только соль СА. В такой системе установится равновесие, причём по условию электронейтральности соотношение концентраций ионов в растворах 1 и 2 выглядит следующим образом: $c_C^{(1)} + c_R^{(1)} = c_A^{(1)}$; $c_C^{(2)} = c_A^{(2)}$. Здесь c_C , c_R и c_A – концентрации ионов C^+ , R^+ и A^- соответственно, верхние индексы относятся к растворам. Очевидно, что в растворе 1 концентрация $c_A^{(1)} > c_C^{(1)}$ и $c_R^{(1)} \neq c_A^{(1)}$. Следовательно, $c_A^{(1)} > c_A^{(2)}$ и $c_C^{(1)} < c_C^{(2)}$. Разница в концентрациях приводит к возникновению разности потенциалов, которая получила название **мембранного или доннанного потенциала** по имени открывшего её английского учёного Ф. Доннана (Frederick George Donnan), создателя теории мембранного равновесия.

Мембранный потенциал можно измерить в цепи с двумя идентичными электродами сравнения, например хлорсеребряными, и элиминированными диффузионными потенциалами на границах растворов электродов сравнения с растворами 1 и 2 (рис. 3.24).

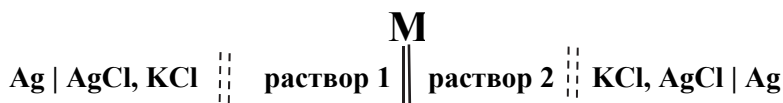


Рис. 3.24. Гальваническая цепь для измерения мембранного потенциала (М – мембрана)

Условием мембранного равновесия является равенство

$$a_C^{(1)} \cdot a_A^{(1)} = a_C^{(2)} \cdot a_A^{(2)}, \quad (3.49)$$

где a – активности соответствующих ионов.

Мембранный (доннанов) потенциал E_D в таком случае определяется выражением:

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{C^{(2)}}}{\bar{a}_{C^{(1)}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_{A^{(1)}}}{\bar{a}_{A^{(2)}}}. \quad (3.50)$$

Если растворы достаточно разбавлены, то активности можно заменить концентрациями. С учётом электронейтральности, определяющей соотношение между равновесными значениями $c_C^{(1)}$ и

$c_R^{(1)}$ при условии $c_R \gg c_C$, выражение для доннанового потенциала упрощается:

$$E_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R}{c_C}. \quad (3.51)$$

Полупроницаемые мембраны широко используются для создания **ион-селективных электродов**, т.е. электродов, потенциал которых зависит от концентрации (точнее, активности) определённого иона, независимо от присутствия других ионов. Наиболее известным и распространённым ион-селективным электродом является **стеклянный электрод**, потенциал которого однозначно зависит от рН, т.е. от концентрации (активности) ионов водорода. Стеклоанный электрод был создан и впервые описан немецкими исследователями Ф. Габером и З. Клеменсиевичем (F. Haber, Z. Hlomensiewicz) в 1909 г. Они показали, что мембрана из силикатного стекла селективна по отношению к ионам водорода, или, как говорят, обладает водородной функцией. Обычно стекло считается диэлектриком, т.е. его проводимость при комнатной температуре ничтожна. Она определяется некоторой подвижностью ионов натрия. Вообще в состав стекла ионы водорода не входят, но при контакте с водными растворами происходит некоторый обмен ионов натрия на ионы водорода и поверхностный слой стекла обогащается ионами водорода. Для изготовления стеклянных электродов используются специальные сорта стекла, в частности стекло «Корнинг 015», имеющее в своём составе 72,2% SiO_2 , 6,4% CaO и 21,4% Na_2O . Создание стеклянного электрода оказало огромное влияние на развитие аналитических методов. рН-метрии приобрела широкое распространение и стала обязательным методом аттестации различных водных растворов в технике, медицине и т.д.

Устройство стеклянного электрода показано на рис. 3.25. Основа стеклянного электрода – это пробирка, на конце которой будут тонкостенный шарик (стеклянная мембрана, селективная к ионам H^+).

Толщина стенок шарика составляет единицы микрон, поэтому конструкция стеклянного электрода как изделия защищает этот шарик от каких-либо механических воздействий. В эту

пробирку с шариком на конце заливают 0,1 М раствор соляной кислоты и вводят серебряную проволоку, которая при контакте с соляной кислотой покрывается слоем хлорида серебра и превращается, таким образом, в хлорсеребряный электрод (внутренний электрод). Электродом сравнения может быть, например, каломельный, но в этом случае необходим переходный сосуд с насыщенным раствором KCl, обеспечивающий соединение с каломельным электродом сравнения. Чаще используется хлорсеребряный, встроенный в общую конструкцию со стеклянным электродом, как показано на рис. 3.25.

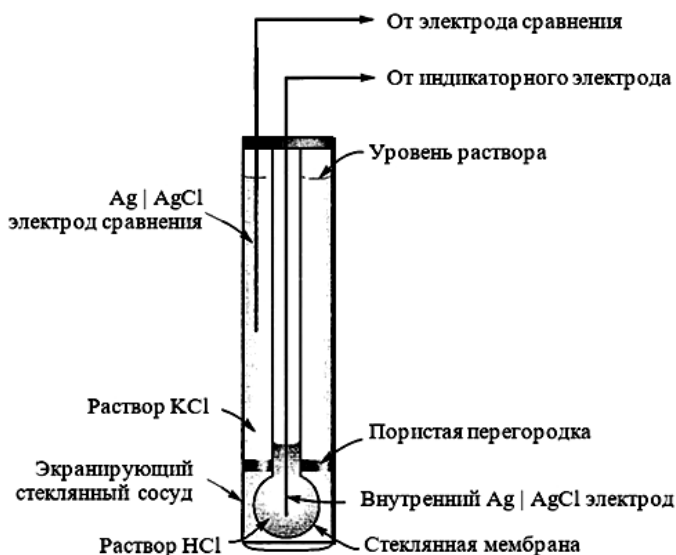


Рис. 3.25. Устройство стеклянного электрода

Пористая перегородка, находящаяся между стенками внешней конструкции и внутренней пробиркой, отделяет раствор соляной кислоты от насыщенного раствора KCl, в который опущена серебряная проволока (хлорсеребряный электрод сравнения).

Стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор. Таким образом, электрохимическая цепь стеклянного электрода имеет вид:

$\text{Ag} | \text{AgCl} | 0,1\text{M HCl} || \text{стекло} || \text{исследуемый раствор} || \text{KCl}_{\text{нас}} | \text{AgCl} | \text{Ag}$.

Или в случае каломельного электрода сравнения

$\text{Ag} | \text{AgCl} | 0,1\text{M HCl} || \text{стекло} || \text{исследуемый раствор} || \text{KCl, Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$.

Хотя стеклянная мембрана очень тонкая, всё же её сопротивление довольно значительно, и приборы для измерения ЭДС этой цепи должны иметь высокоомный вход. Поскольку в наружных слоях стеклянной мембраны присутствуют подвижные ионы водорода, разность потенциалов по обе стороны мембраны представляет собой мембранный потенциал, который в соответствии с уравнением (3.50) можно записать как

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ac}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_2}{\bar{a}_1}, \quad (3.52)$$

где $\bar{a}_1$ – активность ионов водорода во внутреннем растворе; $\bar{a}_2$ – активность ионов водорода в исследуемом растворе; E_{ac} – **потенциал асимметрии**, обусловленный различием свойств внутренней и внешней поверхности стеклянной мембраны. Величина потенциала асимметрии обычно не превышает единиц милливольт.

Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе сохраняется постоянной, уравнение (3.52) можно записать в виде

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \bar{a}_2, \quad (3.53)$$

где $E_{\text{ст}}^0 = E_{\text{ac}} - \frac{RT}{F} \ln \bar{a}_1$ – стандартный потенциал для данного электрода, который определяют калибровкой с использованием растворов с известными значениями pH.

Стеклянный электрод надёжно работает в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах. При высоких значениях pH начинаются отклонения от уравнения (3.53), которые называются щелочной ошибкой. Щелочная ошибка обусловлена тем, что в образовании мембранного потенциала начинает играть роль равновесие между катионами щелочного металла в растворе и натрием в составе стекла. В сильноокислых растворах возникает так называемая кислотная ошибка, связанная с участием анионов в мембранном равновесии.

Следует отметить, что потенциал стеклянного электрода не искажается присутствием в исследуемом растворе каких-либо окислителей или восстановителей, а также каталитических ядов и органических веществ.

Поскольку в сильно щелочных растворах в мембранном равновесии участвуют ионы щелочных металлов, то при определённом подборе состава стекла можно создать катион-чувствительные стеклянные электроды, с помощью которых можно измерять активность не только ионов щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+), но также и катионов серебра, таллия, аммония и некоторых органических катионов.

Разработано большое число других ион-селективных электродов с твёрдыми или жидкими мембранами. Твёрдые мембраны часто изготавливают с использованием тонких пластин монокристаллических оксидов, галогенидов и сульфидов. Например, мембрану из сульфида серебра Ag_2S можно использовать в ион-селективных электродах для определения активности ионов серебра. Если в исследуемом растворе отсутствуют ионы серебра, то такой электрод можно использовать для определения активности ионов сульфида, с учётом произведения растворимости сульфида серебра.

Мембрану из фторида лантана используют в ион-селективных электродах, чувствительных как к ионам La^{3+} , так и к ионам F^- . Для определения активности ионов хлорида используют мембрану из смеси Ag_2S – AgCl , для ионов бромида – мембрану из Ag_2S – AgBr , для ионов иодида – мембрану из Ag_2S – AgI , для ионов роданида – мембрану из AgSCN – Ag_2S . Мембраны, чувствительные к катионам Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} , изготавливают из смесей CuS – Ag_2S , PbS – Ag_2S и CdS – Ag_2S соответственно.

3.10. Физические цепи

В описанных выше концентрационных цепях без переноса источником энергии была разность активностей амальгам с разной концентрацией. Существуют (хотя и менее распространены) и другие виды цепей без переноса, в которых электроэнергия вырабатывается

за счёт затраты других видов энергии по электрохимическому механизму. Наиболее известный и понятный вид – это **гравитационные цепи**. Впервые такие цепи описал российский физик Р.А. Колли ещё в 1875 г.

Схема устройства гальванического элемента, основанного на действии гравитационной цепи, показана на рис. 3.26.

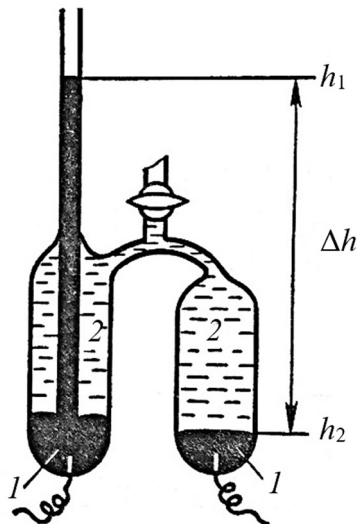


Рис. 3.26. Схема гальванического элемента с гравитационной электрохимической цепью:
1 – ртуть; 2 – раствор нитрата ртути

Между двумя ртутными электродами находится электролит – подкисленный раствор нитрата одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (нитрат одновалентной ртути существует в виде димера и диссоциирует с образованием анионов NO_3^- и катионов Hg_2^{2+}).

Высота ртутного столба в левом колене превышает уровень ртути в правом колене, следовательно, потенциальная энергия левого электрода превышает потенциальную энергию правого электрода. Разница потенциальных энергий обоих электродов в расчёте на 1 моль ртути составляет $A_{\text{Hg}}g\Delta h$, где A_{Hg} – атомная масса ртути, g – ускорение свободного падения, Δh – разность уровней ртути.

В соответствии с законом сохранения энергии при замыкании такого элемента на нагрузку должны происходить процессы, приводящие к выравниванию уровней ртути в обоих электродах. Следовательно, левый электрод будет анодом, и на нем будет происходить растворение ртути:



а на правом электроде ртуть будет восстанавливаться:



Гравитационная цепь тоже является симметричной и в ней протекает нулевая суммарная реакция. При переносе 1 моля одновалентной ртути через систему проходит 1 фарадей электричества, что соответствует электрической работе EF , где E – ЭДС гравитационной цепи. Приравнявая эту работу вычисленной выше потенциальной энергии, получаем для ЭДС ртутной гравитационной цепи выражение:

$$E = A_{\text{Hg}} g \Delta h / F. \quad (3.55)$$

Учитывая, что $A_{\text{Hg}} = 200,6$ г/моль, $g = 980,7$ см/с² и $F = 96485$ Кл/моль, получаем для элемента с разностью уровней ртути 1 м $E = 2,04 \cdot 10^{-5}$ В = 20,4 мкВ. До сих пор подобные гравитационные цепи не нашли практического применения.

Другой пример физических цепей – *аллотропические цепи*. В этих цепях электроды изготовлены из одного и того же металла, но в разных аллотропических модификациях, и контактируют с электролитом, содержащем ионы этого металла. Из этих двух модификаций при данных условиях одна менее устойчива (метастабильна), а другая устойчива. Например, олово существует в трёх модификациях – α , β и γ , из которых при комнатной температуре стабильно белое олово (β -Sn). α -модификация (серое олово) стабильна только при низких температурах, а γ -модификация – только при температурах выше 160°C. Метастабильная модификация обладает большим запасом энергии, по сравнению со стабильной модификацией, и электрод из метастабильной модификации является в аллотропической цепи анодом. При замыкании цепи на нагрузку происходит его анодное растворение, перенос ионов к катоду и осаждение на более стабильном электроде. Таким образом происходит самопроизвольный переход метастабильной модификации в стабильную.

3.11. Второй закон термодинамики в электрохимии

Второй закон термодинамики связывают с именами американского учёного Д. Гиббса (Josiah Willard Gibbs, рис. 3.27) и немецкого исследователя Г. Гельмгольца (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, рис. 3.28).

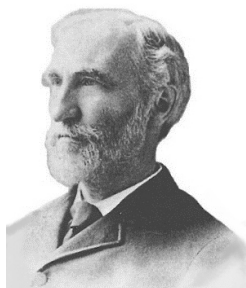


Рис. 3.27. Д. Гиббс
(1839–1903)



Рис. 3.28. Г. Гельмгольц
(1821–1894)

В классической термодинамике связь между свободной энергией Гиббса ΔG , энтальпией ΔH и температурой выражается известным *уравнением Гиббса–Гельмгольца*:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.56)$$

где T – абсолютная температура, ΔS – изменение энтропии.

В то же время из той же классической термодинамики следует, что

$$\Delta S = - \frac{d\Delta G}{dT}. \quad (3.57)$$

Следовательно,

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}. \quad (3.58)$$

На языке электрохимии в соответствии с законами Фарадея

$$E = -\Delta G/nF.$$

Деление уравнения (3.58) на nF даёт электрохимическое выражение уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (3.59)$$

Точно так же деление уравнения (3.57) на nF даёт возможность с большой точностью измерять изменение энтропии, измеряя ЭДС элемента при разных температурах:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad (3.60)$$

где $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент, характеризующий изменение ЭДС с изменением температуры.

По смыслу второго закона термодинамики, величина $nF(dE/dT)$ определяет ту долю энергии химической реакции, которая не может быть преобразована в электрическую (свободную энергию), а выделяется в виде тепла при обратимом протекании токообразующей реакции. В то же время, величина ΔH (изменение энтальпии) характеризует тепловой эффект химической реакции при её протекании без преобразования в электрическую энергию.

Величина $-\Delta H/nF$, имеющая ту же размерность, что и E , называется *термонеutralным напряжением* E_T . Очевидно, что

$$E = E_T + T \frac{dE}{dT} \quad (3.61a)$$

и

$$\frac{dE}{dT} = \frac{(E - E_T)}{T}. \quad (3.61b)$$

Анализ уравнения (3.59) позволяет делать определённые выводы о тепловых эффектах электрохимических процессов. В гальванических элементах по определению всегда $E > 0$. Следовательно, если $dE/dT < 0$, то $\Delta H < 0$, т.е. токообразующая реакция в этом элементе экзотермическая и разряд элемента протекает с выделением тепла даже при условии разряда малыми токами, когда можно не учитывать выделения Ленц-Джоулева тепла на внутреннем сопротивлении элемента. Даже если $dE/dT = 0$, то всё равно $\Delta H < 0$ и при этом $E = E_T$. Токообразующая реакция остаётся экзотермической, но всё изменение энтальпии строго равно выработанной электрической энергии. Элемент работает при этом без внешних

тепловых эффектов. Заметим, что именно так работают элементы Даниэля и Вестона, описанные в гл. 1.4 и 3.4 соответственно.

Если же $dE/dT > 0$, т.е. ЭДС элемента возрастает при увеличении температуры, то возможны варианты $\Delta H < 0$, $\Delta H = 0$ и $\Delta H > 0$. Неравенство $dE/dT > 0$ означает, что элемент работает с увеличением энтропии и, следовательно, с поглощением тепла из окружающей среды (если элемент теплоизолирован от окружающей среды, то при разряде он будет охлаждаться).

В случае, когда $\Delta H < 0$, токообразующая реакция экзотермическая, а элемент совершает работу как за счёт убыли энтальпии реакции, так и за счёт тепла, получаемого извне (за счёт энтропийного слагаемого). Вырабатываемая элементом электрическая энергия при этом оказывается больше величины теплового эффекта протекающей в нем химической реакции: $nFE > -\Delta H$.

В случае, когда $\Delta H = 0$, электрическая энергия вырабатывается только за счёт подвода тепла извне (за счёт энтропийного слагаемого):

$$nFE = nFT \frac{dE}{dT}. \quad (3.62)$$

В случае, когда $\Delta H > 0$, токообразующая реакция эндотермическая, при этом $|\Delta H| < nFT(dE/dT)$. Здесь часть поглощаемого тепла будет затрачиваться на производство электрической энергии, другая часть – на увеличение энтальпии электрохимической системы.

В таблице 3.1 приведены примеры электрохимических цепей с разными значениями температурного коэффициента ЭДС.

Таблица 3.1

Примеры гальванических элементов с разными значениями температурного коэффициента ЭДС

Электрохимическая система	E , В	dE/dT , мВ/К
(-) Pb PbBr ₂ (расплав) Br ₂ (C) (+)	1,100	-0,67
(-) Zn ZnCl ₂ (0,5 М) Ag (тв.) Ag (+)	1,015	-0,402
(-) Ag AgCl (расплав) Cl ₂ (C) (+)	0,913	-0,29
(-) Tl TlClO ₄ (0,1 М) Tl(Hg) ($x_{Tl} = 0,085$) Pt(+)	0,071	+0,18
(-) Pb [(CH ₃ COO) ₂ Pb] [(CH ₃ COO) ₂ Cu Cu (+)	0,476	+0,385
(-) Hg HgO, KOH KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg (+)	0,164	+0,84

3.12. Двойной электрический слой. Термодинамика адсорбции

Как уже отмечалось в гл. 3.1, двойной электрический слой на границе раздела электрода с электролитом может иметь очень сложное строение и содержать как заряженные, так и нейтральные (но часто дипольные) частицы. Там же отмечалось, что поскольку именно в пределах двойного электрического слоя происходят электрохимические процессы, знание детального строения двойного слоя очень важно в электрохимии. Здесь следует отметить одну особенность электрохимических процессов. Когда к одной из обкладок двойного электрического слоя, например к металлу, подводятся заряды, т.е. протекает электрический ток, они вызывают подход ионов противоположного знака со стороны жидкостной обкладки, т.е. вызывают изменение в строении двойного слоя. В то же время, эти заряды могут участвовать в протекающем на электроде электрохимическом (*фарадеевском*) процессе, который никак не влияет на строение двойного слоя. Можно выделить два крайних случая: 1) электрохимическая реакция по каким-либо причинам невозможна, и тогда всё подведенное количество электричества расходуется исключительно на изменение строения двойного электрического слоя и, соответственно, на изменение потенциала электрода; 2) фарадеевский процесс протекает без особых затруднений, всё количество подведенного электричества расходуется именно на этот процесс, который протекает при неизменяющемся потенциале и не сопровождается изменениями строения двойного слоя. В первом случае говорят об *идеально поляризуемом электроде*, во втором случае – об *идеально неполяризуемом электроде*. Примером идеально поляризуемого электрода может быть ртутный электрод в водном растворе фторида натрия. В определенном диапазоне потенциалов (между потенциалами водородного и кислородного электрода) на таком электроде термодинамически невозможно протекание ни катодного процесса выделения водорода, и тем более выделения натрия, ни анодного процесса выделения кислорода, и тем более выделения фтора, как это следует из табл. ПЗ (см. Приложение) и рис. 3.20. Примером идеально неполяризуемого электрода может быть катод в электролизёре, на котором

неограниченно долго происходит выделение водорода без каких либо изменений строения двойного слоя. Ясно, что изучать строение двойного слоя следует с использованием идеально поляризуемых электродов.

Как отмечалось в гл. 3.1, состав электролита в пределах двойного электрического слоя отличается от среднего состава в объёме (в отдалении от электрода), и концентрация одних компонентов раствора около поверхности электрода может быть больше, а концентрация других компонентов может быть меньше, чем в объёме раствора. Так как причины, вызывающие такое перераспределение компонентов раствора по объёму двойного слоя, могут быть разными, детальная картина распределения этих компонентов будет тоже различной. Например, причиной перераспределения компонентов могут быть электростатические силы. В этом случае, если на электроде имеется избыточный положительный заряд, то к нему будут притягиваться анионы, а катионы будут отталкиваться, и картина пространственного распределения концентрации разноименных ионов будет такая, как изображено на рис. 3.29.

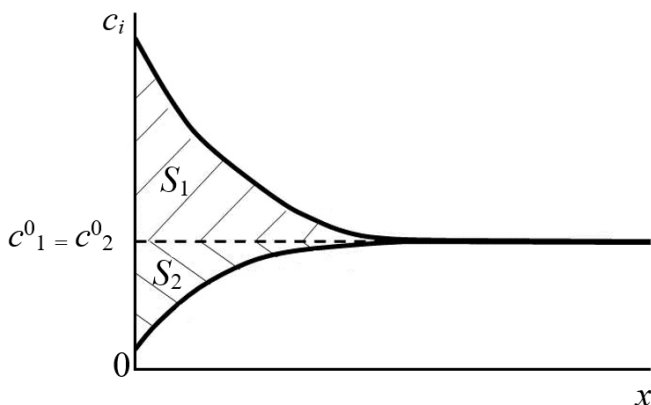


Рис. 3.29. Схема распределения концентрации анионов (компонент 1) и катионов (компонент 2) по мере удаления от положительно заряженного электрода

Явление изменения приповерхностной концентрации по сравнению с объёмной получило название **адсорбции**. Если приповерхностная концентрация увеличивается, то адсорбцию называют

положительной, в противном случае – отрицательной. Для случая, изображённого на рис. 3.29, имеет место положительная адсорбция анионов и отрицательная адсорбция катионов. Количество адсорбированного компонента, которое на рис. 3.29 соответствует заштрихованным областям, называется поверхностным избытком.

Рисунок 3.29 описывает адсорбцию, обусловленную чисто электростатическим взаимодействием. Неравенство областей S_1 и S_2 объясняется неравенством валентностей аниона и катиона. Рисунок 3.29 относится, например, к адсорбции ионов из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, где отношение числа трёхвалентных катионов к числу двухвалентных анионов равно 2:3.

Если адсорбция вызывается чисто химическими силами, то картина пространственного распределения концентрации адсорбированного компонента может отличаться от показанной на рис. 3.29. Например, гидрофобные органические вещества в водных растворах как бы «выжимаются» на поверхность твёрдого электрода, поскольку такие вещества нарушают водородные связи между молекулами воды в объёме. В этом случае молекулы органического вещества образуют адсорбированный мономолекулярный слой, а вне этого слоя распределение концентрации остаётся равномерным (рис. 3.30).



Рис. 3.30. Схема распределения концентрации органического вещества при монослойной адсорбции

Для прямого количественного измерения поверхностных избытков следовало бы применять определённые аналитические методы. При внесении электрода в раствор и образовании адсорбированных слоев часть вещества перейдёт из объёма раствора на поверхность электрода, и концентрация раствора уменьшится. К сожалению, это уменьшение слишком незначительно, чтобы его можно было определить обычным анализом. Оценки показывают, что внесение электрода с площадью поверхности 1 см^2 приведёт к убыли 10^{-10} моля вещества.

Прямыми аналитическими методами можно измерять адсорбцию только на объектах с развитой поверхностью (активированный уголь, платиновая чернь).

Несколько более чувствительными являются измерения с радиоактивными изотопами («мечеными атомами»), но и такие измерения имеют определённые ограничения. Поэтому для адсорбционных измерений применяют различные косвенные методы.

Поскольку адсорбция – это самопроизвольный процесс, проходящий с уменьшением общей энергии системы, он должен быть связан с поверхностной энергией электрода. Эта связь устанавливается *адсорбционным уравнением Гиббса*:

$$-d\sigma = \Gamma RT d \ln c, \quad (3.63a)$$

где σ – обратимая поверхностная энергия, равная работе, которую нужно затратить для увеличения площади поверхности раздела на единицу, Дж/см²; Γ – поверхностный избыток, моль/см²; c – объёмная концентрация адсорбированного компонента.

Адсорбционное уравнение Гиббса часто приводят в форме

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c}. \quad (3.63b)$$

Измерения обратимой поверхностной энергии твёрдых материалов представляют определённую проблему.

А вот обратимая поверхностная энергия жидких металлов совпадает с их поверхностным натяжением и относительно легко может быть измерена.

3.13. Электрокапиллярность

Измерения соотношений между поверхностным натяжением жидких металлов, прежде всего ртути, а также галлия, жидких амальгам и галлам (сплавов с галлием), и электрическими параметрами электродов (потенциалом, плотностью заряда), т.е. изучение **электрокапиллярных явлений**, оказалось очень плодотворным методом исследования строения двойного электрического слоя на этих электродах. Для исследований в области электрокапиллярности были сконструированы специальные устройства – электрометры, наиболее удачное из которых было предложено французским учёным Ж. Гуи (Louis Georges Gouy, рис. 3.31).



Рис. 3.31. Ж. Гуи
(1854–1926)

Ж. Гуи не только сконструировал электрометр, но и провёл многочисленные измерения электрокапиллярности, ставшие такими же классическими, как измерения электропроводности Ф. Кольрауша и измерения чисел переноса И. Гитторфа. Схема капиллярного электрометра Гуи показана на рис. 3.32.

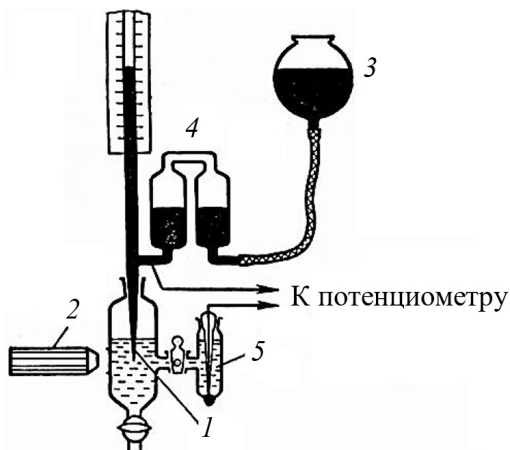


Рис. 3.32. Упрощённая схема электрометра Гуи с коническим капилляром

В электрометре (рис. 3.32) ртуть находится в бюретке, оканчивающейся коническим капилляром 1. Этот капилляр погружен в исследуемый раствор.

Граница раздела ртути и раствора находится внутри конического капилляра и её положение можно контролировать с помощью катетометра 2.

Поверхностное, точнее пограничное, натяжение ртути σ стремится переместить мениск металла вверх, в более широкую область капилляра с силой, равной $2\sigma/r$ (где r – радиус капилляра в месте мениска), тогда как сила тяготения ($h\rho g$, где h – высота столба ртути, ρ – её плотность, g – ускорение свободного падения) действует в противоположном направлении.

Уровень, на котором находится мениск, определяется равновесием этих сил. Следовательно,

$$\sigma = h\rho gr/2. \quad (3.64)$$

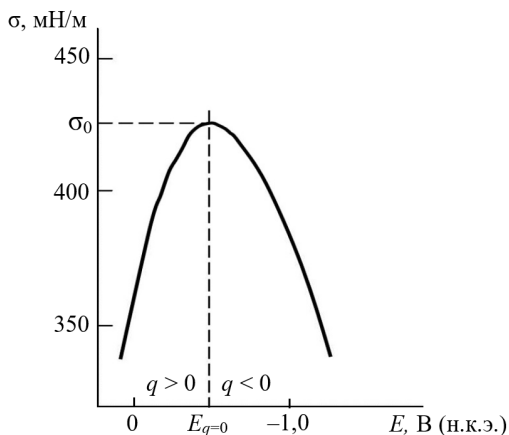
Если по каким-либо причинам (например, изменение потенциала электрода) пограничное натяжение ртути изменится, мениск переместится вверх или вниз, и его можно будет вернуть в прежнее положение, изменив высоту груши 3 по принципу сообщающихся сосудов.

Очевидно, что мерой σ является высота ртути в бюретке. Промежуточные сосуды 4 позволяют использовать в измерительной бюретке ограниченное количество особо чистой ртути, а в уравнительной системе с подвижной грушей – ртуть не слишком высокой очистки.

Сосуд с исследуемым раствором имеет электролитическое соединение с электродом сравнения 5. Не показанный на рисунке потенциометр позволяет измерять потенциал ртути в капилляре.

Зависимость пограничного натяжения ртути от потенциала, выраженная графически, называется *электрокапиллярной кривой*.

Пример такой кривой, полученной в 1 н. растворе сульфата натрия, показан на рис. 3.33.



**Рис. 3.33. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода
в 1 н. растворе Na_2SO_4**

В данном случае мы имеем дело с идеально поляризуемым электродом. В указанном диапазоне потенциалов (примерно от $-1,3$ до $+0,2$ В относительно насыщенного каломельного электрода) на ртути с измеримой скоростью не могут происходить никакие фарадеевские процессы. Ионы H^+ , Na^+ и SO_4^{2-} не проявляют склонности к специфической адсорбции и адсорбируются чисто электростатическими силами. Электрокапиллярная кривая имеет вид перевернутой несимметричной параболы. Логично считать (и это доказывается независимыми экспериментами), что потенциал максимума электрокапиллярной кривой соответствует такому состоянию ртути, когда на её поверхности нет никакого избыточного заряда (так называемый «потенциал нулевого заряда» $E_{q=0}$). При смещении потенциала в отрицательную сторону поверхность ртути приобретает избыточный отрицательный заряд ($q < 0$), и на ней электростатически адсорбируются катионы; при смещении потенциала в положительную сторону поверхность ртути приобретает избыточный положительный заряд ($q > 0$), и на ней адсорбируются анионы. Адсорбция заряженных частиц (ионов) на поверхности ртути сопровождается их электростатическим отталкиванием, что приводит к растягиванию поверхности, т.е. к снижению пограничного натяжения.

Кривая, показанная на рис. 3.33, описывается уравнением, которое предложил физик, лауреат Нобелевской премии Г. Липпман (Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann, рис. 3.34). Г.

Липпман много работал в области электрокапиллярности и тоже сконструировал оригинальный электрометр.

Зависимость поверхностного натяжения от потенциала описывается *уравнением Липпмана*

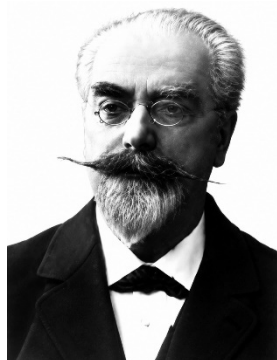


Рис. 3.34. Липпман
(1845–1921)

$$d\sigma = -q dE, \quad (3.65a)$$

которое чаще записывают в виде

$$q = -\frac{d\sigma}{dE}. \quad (3.65b)$$

Уравнение Липпмана хорошо иллюстрируется рис. 3.35. Здесь в нижней части (а) показаны электрокапиллярные кривые на ртути, снятые в 0,01 М (1) и 0,1 М (2) растворах NaF, где также соблюдается условие идеальной поляризуемости и отсутствия специфической адсорбции.

Видно, что десятикратное изменение концентрации раствора приводит хоть и к заметному, но всё же незначительному изменению формы электрокапиллярной кривой – кривая в более концентрированном растворе оказывается более крутой, что свидетельствует о большей адсорбции при постоянном потенциале.

Потенциал нулевого заряда при этом остаётся неизменным. В верхней части (б) показана практически линейная интегральная зависимость заряда поверхности ртути в 0,1 М растворе NaF от потенциала.

Переход от растворов, не содержащих специфически адсорбирующихся ионов, вроде ионов Na^+ и F^- , к растворам, компоненты которых способны адсорбироваться неэлектростатическими силами, приводит к заметному и интересному изменению формы электрокапиллярной кривой.

Для примера на рис. 3.36 приведены электрокапиллярные кривые на ртути в растворах галогенидов натрия. Отметим, что способность к специфической адсорбции возрастает в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

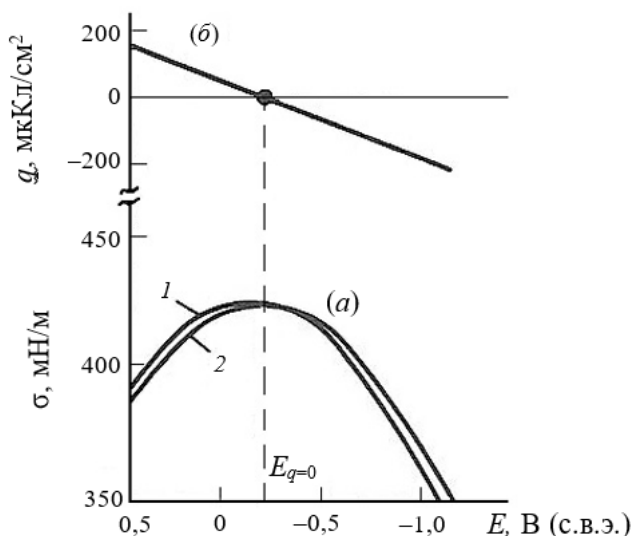


Рис. 3.35. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворах 0,01 М NaF (1) и 0,1 М NaF (2) (а), и зависимость заряда в растворе 0,1 М NaF от потенциала (б). $E_{q=0}$ – потенциал нулевого заряда

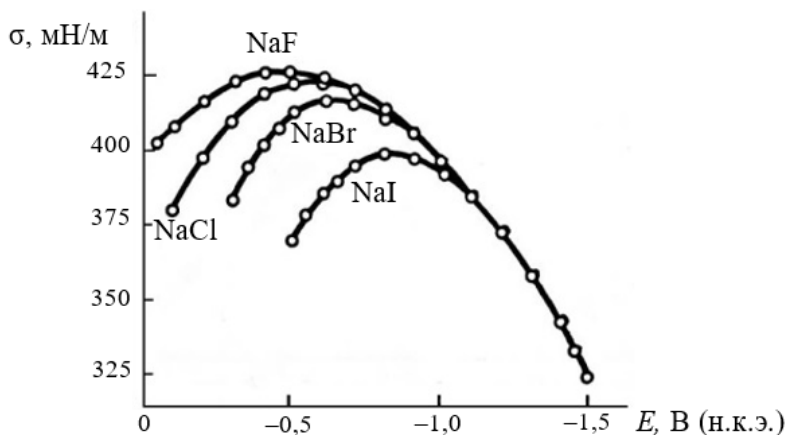


Рис. 3.36. Электрокапиллярные кривые на ртутном электроде в 0,9 М растворах галогенидов натрия

При потенциале, соответствующем нулевому заряду в растворе NaF ($-0,472$ В относительно насыщенного каломельного электрода), когда на поверхности ртути нет никаких адсорбированных ионов, в растворе NaCl возможна специфическая адсорбция ионов Cl^- , приводящая к некоторому снижению поверхностного натяжения ртути при этом потенциале. При некотором смещении потенциала в отрицательную сторону этот избыток ионов Cl^- десорбируется, и потенциал нулевого заряда смещается в отрицательную сторону по сравнению с потенциалом нулевого заряда в растворе NaF. При смещении потенциалов в положительную сторону этот эффект усиливается, и при положительных зарядах электрокапиллярная кривая в растворе NaCl проходит намного ниже, чем в растворе NaF, поскольку ионы Cl^- адсорбируются за счёт как электростатических, так и специфических сил. В области отрицательных зарядов, где адсорбируются катионы Na^+ , электрокапиллярные кривые в растворах NaF и NaCl сливаются.

В растворах NaBr и NaI эффект специфической адсорбции анионов выражен намного сильнее, чем в растворе NaCl. Потенциал нулевого заряда в растворе NaI сдвинут в отрицательную сторону примерно на $0,38$ В.

Не менее интересное влияние на электрокапиллярные кривые оказывает адсорбция незаряженных органических молекул. На рисунке 3.37 в качестве примера показаны электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. растворе сульфата натрия и в том же растворе с добавками нормального бутилового спирта.

Молекула н-бутанола представляет собой диполь с положительным гидрофобным радикалом $\text{C}_4\text{H}_9^{\bullet+}$ и отрицательным гидрофильным радикалом гидроксила $\text{OH}^{\bullet-}$. Эта молекула специфически адсорбируется на поверхности ртути бутильным радикалом, а гидрофильный гидроксил обращён в сторону водного раствора.

Сильная адсорбция молекул органического вещества при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда, когда электростатическая адсорбция ионов Na^+ и SO_4^{2-} мала, приводит к заметному снижению пограничного натяжения, и это снижение тем

больше, чем больше концентрация органического вещества в растворе. При достаточно положительных и достаточно отрицательных потенциалах силы электростатической адсорбции ионов становятся такими большими, что эти ионы вытесняют органические молекулы из адсорбционного слоя, и соответствующие участки электрокапиллярных кривых сливаются.

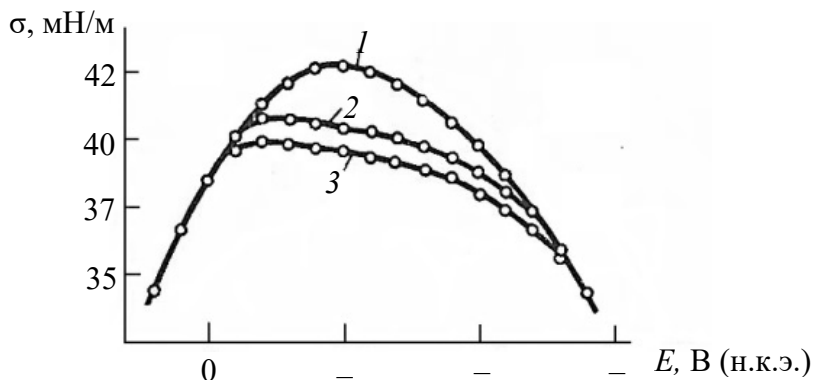


Рис. 3.37. Электрокапиллярные кривые на ртутном электроде в 1 н. Na_2SO_4 (1) и в таком же растворе с добавками 0,1 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2) и 0,2 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (3)

Капиллярный электрометр – не единственное устройство, с помощью которого можно с высокой точностью измерять пограничное натяжение ртути. Сделать выводы о пограничном натяжении ртути можно по форме достаточно большой (радиусом не менее 1 см) капли ртути, лежащей на строго горизонтальной поверхности не смачиваемого ртутью материала (рис. 3.38).

Под действием сил поверхностного натяжения капля стремится приобрести сферическую форму, поскольку сфера имеет минимальное отношение площади поверхности к объёму. В то же время сила тяготения стремится сплющить каплю. Равновесная форма капли – эллипсоид вращения с полуосями R и h – определяется соотношением между пограничным натяжением σ , плотностью ртути ρ и ускорением свободного падения g . Точное значение R и h определяется с помощью катетометра.

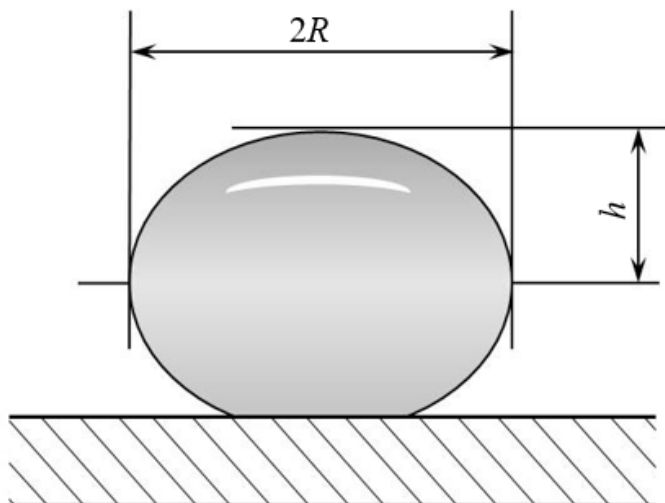


Рис. 3.38. Форма ртутной капли, лежащей на горизонтальной поверхности

Пограничное натяжение в этом случае может быть вычислено по формуле

$$\sigma = 0,8205h^2\rho gR/(1,641R+h). \quad (3.66)$$

Под каплю подводится точечный контакт от электрической схемы, сама капля погружается в электролит, в который вводится также электролитический ключ от электрода сравнения.

Отметим, что правильные результаты измерения пограничного натяжения ртути из данных по форме ртутных капель впервые получил Ж. Гуи. К сожалению, при длительных измерениях с лежащей ртутной каплей её поверхность загрязняется органическими примесями, а смена большой лежащей капли представляет собой трудоёмкую операцию.

О пограничном натяжении ртути в исследуемых растворах можно количественно судить по времени образования, весу или объёму отрывающейся капли при вытекании ртути из капилляра.

Прямые измерения поверхностного натяжения твёрдых металлов невозможны, но косвенными методами можно получить надёжную информацию о поверхностной энергии твёрдых тел.

Одним из таких методов является измерение твёрдости. Исследовать зависимость твёрдости металлов, погруженных в электролит, от потенциала, как некую аналогию с электрокапиллярными кривыми, предложили советские учёные П.А. Ребиндер и Е.К. Венстрём. Для определения зависимости твёрдости металла от потенциала был использован метод маятника, к которому прикреплена игла из материала, более твёрдого, чем исследуемый металл. На поверхность пластинки исследуемого металла наносят каплю раствора, соединённого электролитически с электродом сравнения, и именно в этом месте при качании маятника игла наносит царапины. Энергия маятника расходуется на разрушение металла при царапании, и колебания затухают. По значению логарифмического декремента затухания рассчитывают твёрдость металла H по формуле

$$H = - \frac{1}{(\mathrm{d} \lg A / \mathrm{d} t)_{t=0}}, \quad (3.67)$$

где A – амплитуда колебаний маятника; t – время; $\mathrm{d} \lg A / \mathrm{d} t$ – логарифмический декремент затухания. Рисунок 3.39 подтверждает надёжность метода измерения твёрдости для оценки влияния потенциала на строение двойного электрического слоя.

На рисунке 3.39 приведены данные о зависимости твёрдости твёрдого таллия от потенциала в растворах сульфата натрия без добавок и с добавкой органического вещества – изоамилового спирта, а также электрокапиллярные кривые на жидкой амальгаме таллия в тех же растворах.

Амальгама таллия, как и большинство других амальгам, отличается тем, что её поверхность обогащена растворённым металлом и проявляет свойства чистого таллия. Как видно, потенциалы максимумов (потенциалы нулевого заряда) для кривых 1 и 3 совпадают.

Электрокапиллярные измерения проводили не только на ртути в водных растворах, но и на ртути в неводных растворах и на многих металлах в ионных расплавах. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворах на основе метанола, ацетона и пиридина представлены на рис. 3.40.

Показаны относительные величины пограничного натяжения (за 100 принято максимальное значение поверхностного натяжения ртути). Электрод сравнения – серебряная проволока в 0,1 М AgNO_3 .

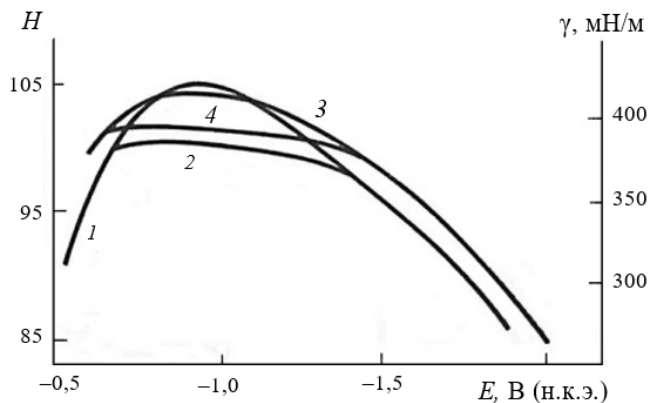


Рис. 3.39. Зависимость твёрдости H таллия (1, 2) и пограничного натяжения γ жидкой амальгамы таллия (3, 4) от потенциала в чистом растворе 1 н. Na_2SO_4 (1, 3) и в таком же растворе с добавкой 0,175 М изоамилового спирта (2, 4)

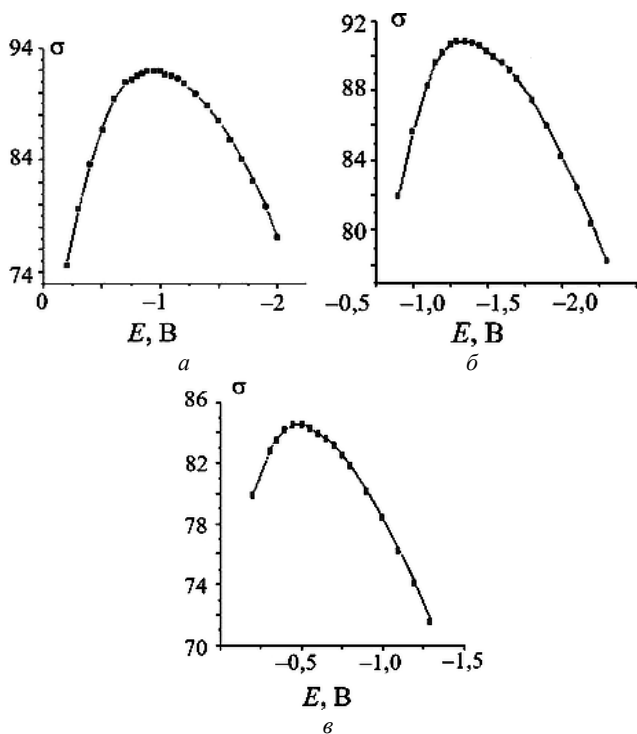


Рис. 3.40. Электрокапиллярные кривые на ртути в растворах NH_4NO_3 в метаноле (а), LiNO_3 в ацетоне (б) и NH_4CNS в пиридине (в)

Во всех случаях сохраняются основные электрокапиллярные закономерности.

Измерения в расплавленных солях проводятся при температурах выше температуры плавления расплавов, в частности галогенидных, когда многие металлы (свинец, индий, висмут и др.) находятся в жидком состоянии.

Для примера на рис. 3.41 приведены электрокапиллярные кривые на свинце в эвтектическом расплаве LiCl–KCl при разных температурах.

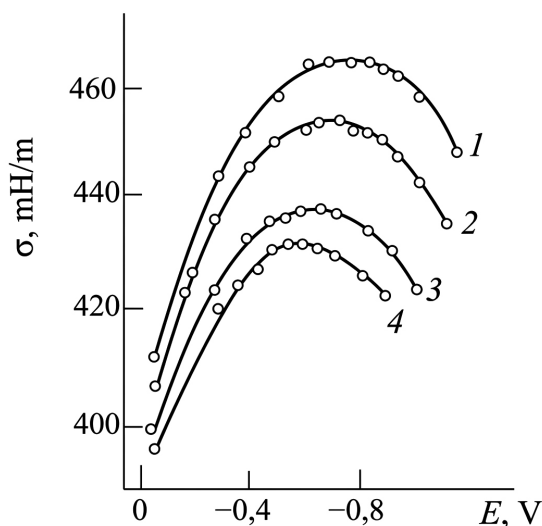


Рис. 3.41. Электрокапиллярные кривые на свинце в расплаве LiCl–KCl при температурах 400°C (1), 500°C (2), 600°C (3) и 700°C (4)

3.14. Потенциалы нулевого заряда

Как отмечено в гл. 3.13, потенциал максимума электрокапиллярной кривой в поверхностно-неактивном электролите совпадает с потенциалом нулевого заряда. Сам термин «*потенциал нулевого заряда*» (часто говорят «точка нулевого заряда»), как и концепция потенциала нулевого заряда, были введены советским электрохимиком А.Н. Фрумкиным (рис. 3.42) в 1928 г.

Потенциал нулевого заряда – это важнейшая характеристика границы раздела электрод/электролит, играющая решающую роль в электрокапиллярных и электрокинетических эффектах, определяющая строение двойного слоя и адсорбцию на электроде ионов и незаряженных органических молекул, а также такие явления, как смачивание, фотоэмиссия и перенос электрона. В отсутствие специфической адсорбции разность потенциалов нулевого заряда двух металлов примерно равна разности их работ выхода в вакуум. Для полупроводниковых электродов потенциал нулевого заряда соответствует потенциалу плоских зон.



Рис. 3.42. А.Н. Фрумкин
(1895–1976)

В главе 3.13 уже указывалось, что потенциал нулевого заряда жидких металлов можно определить по потенциалу максимума электрокапиллярной кривой. Не менее точным методом является измерение потенциала струйного ртутного электрода. При вытекании ртути из капилляра площадь поверхности её контакта с раствором быстро увеличивается, что приводит к снижению плотности заряда до пренебрежимо малых значений (близких к нулевому заряду).

Измеряя потенциал такого струйного электрода в растворах различного состава, можно с большой точностью оценить влияние состава раствора на потенциал нулевого заряда. При таких измерениях принципиально важно, чтобы исследуемый раствор был тщательно очищен от растворённого кислорода, следов органических загрязнений, а также следов трудно растворимых соединений ртути (например, из электрода сравнения).

Струйный электрод не применим для измерений с твёрдыми электродами. Определённым аналогом струйного электрода, т.е. электрода с непрерывно обновляющейся поверхностью, является зачищаемый электрод.

Принципиальная схема установки с зачищаемым электродом показана на рис. 3.43.

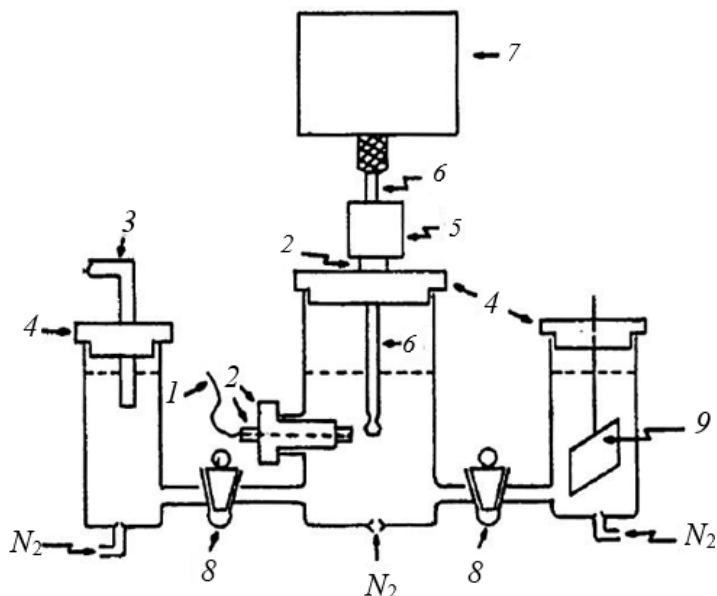


Рис. 3.43. Схема установки с зачищаемым электродом

Исследуемый электрод (1) представляет собой торец проволоки, впрессованной в тefлоновую втулку. Сверху вводится стержень (6), на нижнем конце которого установлен сапфировый резак. И рабочий электрод, и стержень вводятся в ячейку через тefлоновые уплотнения (2). Стержень (6) вращается от электродвигателя (7) с использованием ртутного затвора (5). Краны (8), не содержащие смазки, отделяют основное пространство ячейки от переходного сосуда, ведущего с помощью электролитического ключа (3) к электроду сравнения, и от пространства с вспомогательным электродом (9). Верхние тefлоновые крышки (4) обеспечивают ввод стержня (6), электролитического ключа (3) и вспомогательного электрода (9). Для очистки от кислорода раствор продувается азотом.

При измерениях рабочий электрод придвигается до контакта с сапфировым резакoм, скорость вращения которого может быть 17000 об/мин.

Потенциал нулевого заряда зависит от природы металла (или полупроводника), состава электролита и даже от кристаллографической ориентации граней для монокристаллических образцов. Для примера в табл. 3.2 приведены значения потенциалов нулевого заряда разных металлов.

Таблица 3.2

**Потенциалы нулевого заряда разных металлов в растворах
поверхностно-неактивных электролитов относительно
нормального водородного электрода**

Металл	$E_{q=0}$, В	Металл	$E_{q=0}$, В	Металл	$E_{q=0}$, В	Металл	$E_{q=0}$, В
Hg	-0,193	Tl	-0,71	Sb	-0,15	Pt (pH 2,4)**	+0,19
Ga	-0,69	Sn	-0,43	Ag*	-0,66	Pd (pH 3,0)**	+0,10
Pb*	-0,56	In	-0,65	Zn	-0,60	Rh (pH 2,4)**	-0,01
Cd	-0,75	Bi	-0,38	Cu	0,00	Ir (pH 2,4)**	-0,01

*Поликристаллические образцы.

**Об особенностях двойного слоя на металлах платиновой группы – в гл. 3.17.

В таблице 3.3 приведены потенциалы нулевого заряда ртути в водных растворах разного состава.

Таблица 3.3

**Потенциалы нулевого заряда ртути в разных водных растворах
относительно нормального водородного электрода**

Раствор	$E_{q=0}$, В	Раствор	$E_{q=0}$, В	Раствор	$E_{q=0}$, В	Раствор	$E_{q=0}$, В
0,1 М LiCl	-0,5592	0,1 М KCl	-0,5589	0,1 М HCl	-0,558	0,1 М LaCl ₃	-0,5588
1,0 М LiCl	-0,557	0,3 М KCl	-0,5515	0,1 М NH ₄ Cl	-0,5587	0,1 М KHCO ₃	-0,4728
0,1 М NaF	-0,474	0,7 М KCl	-0,5535	0,1 М CaCl ₂	-0,5586	0,05 М K ₂ CO ₃	-0,4734
1,0 М NaF	-0,472	1,0 М KCl	-0,5555	0,1 М SrCl ₂	-0,5588	0,1 М KOH	-0,4767

Окончание табл. 3.3

Раствор	$E_{q=0}$, В	Раствор	$E_{q=0}$ В	Раствор	$E_{q=0}$, В	Раствор	$E_{q=0}$, В
0,1 М NaCl	–0,5591	0,1 М KBr	–0,5741	0,1 М BaCl ₂	–0,5587	0,05 М K ₂ SO ₄	–0,4705
1,0 М NaCl	–0,557	0,1 М KI	–0,732	0,1 М MnCl ₂	–0,5589	0,1 М KClO ₄	–0,5074
0,1 М KF	–0,4714	0,1 М RbCl	–0,5576	0,1 М CoCl ₂	–0,5585	0,1 М KNO ₃	–0,5166
0,001 М KCl	–0,640	0,1 М CsCl	–0,5564	0,1 М NiCl ₂	–0,5588	0,1 М KSCN	–0,626
0,01 М KCl	–0,5936	1,0 М CsCl	–0,556	0,1 М AlCl ₃	–0,5585	0,1 М CH ₃ COOK	–0,4884

Таблица 3.4 показывает влияние кристаллографической ориентации на монокристаллических образцах на потенциалы нулевого заряда.

Таблица 3.4

Потенциалы нулевого заряда на разных гранях монокристаллов относительно нормального водородного электрода

Грань монокристалла	$E_{q=0}$, В	Грань монокристалла	$E_{q=0}$, В
Ag (100)	–0,65	Pb (100)	–0,59
Ag (110)	–0,77	Pb (110)	–0,58
Ag (111)	–0,46	Pb (111)	–0,62
		Pb (112)	–0,58

3.15. Ёмкость двойного электрического слоя

По определению, *электрическая ёмкость* C равна производной заряда по потенциалу, т.е. она показывает, как изменяется заряд электрода при единичном изменении его потенциала. Дифференцирование уравнения (3.65б) даёт важные соотношения

$$C = \frac{dq}{dE} = - \frac{d^2\sigma}{dE^2}. \quad (3.68)$$

Будучи дифференциальной величиной, ёмкость несёт гораздо более детальную информацию о строении двойного электрического слоя, чем зависимость заряда от потенциала. Современная техника позволяет проводить измерения ёмкости с большой точностью, и метод измерения ёмкости стал наиболее популярным направлением исследований двойного слоя.

Ёмкость двойного электрического слоя зависит от потенциала. Измерения при конкретном потенциале дают значения дифференциальной ёмкости, определяемой уравнением (3.68). Во многих случаях представляет интерес *интегральная ёмкость* K , как отношение заряда, расходуемого на смещение потенциала от данного значения до потенциала нулевого заряда, к разнице этих потенциалов:

$$K = \frac{q}{(E - E_{q=0})}. \quad (3.69)$$

Очевидно, что

$$K = \frac{1}{(E - E_{q=0})} \int_{E_{q=0}}^E C dE \quad (3.70a)$$

и

$$C = K + (E - E_{q=0}) \frac{dK}{dE}. \quad (3.70b)$$

Как видно, при потенциале нулевого заряда величины C и K совпадают. Они совпадают также в таких областях потенциалов, где K не зависит от E . В остальных случаях $K \neq C$.

Интуитивно можно рассматривать двойной электрический слой как конденсатор, одной из обкладок которого являются заряды в электролите в пределах двойного слоя, а другой обкладкой – избыточный заряд на электроде.

Ёмкость плоского конденсатора зависит от расстояния между обкладками и диэлектрическими свойствами среды между этими обкладками:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / d, \quad (3.71)$$

где S – площадь обкладок; d – расстояние между обкладками; ϵ – диэлектрическая постоянная среды между обкладками; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $0,88 \cdot 10^{-11}$ Ф/м.

Диэлектрическая постоянная среды внутри двойного слоя отличается от диэлектрической постоянной электролита и оценивается в 1–2 (напомним, что диэлектрическая постоянная воды близка к 80 и составляет 88 при температуре 0°С и 78,5 при температуре 25°С).

Для идеально поляризуемого электрода, когда весь подводимый заряд расходуется только на изменение потенциала, ёмкость электрода совпадает с ёмкостью двойного электрического слоя. Для идеально неполяризуемого электрода при протекании фарадеевского процесса при неизменном потенциале, производная заряда по потенциалу стремится к бесконечности. В реальных условиях (неидеально поляризуемый электрод) часть заряда расходуется на изменение потенциала, а часть – на электрохимическую реакцию. Соответственно, в этом случае ёмкость электрода можно рассматривать как сумму ёмкости двойного электрического слоя и так называемую псевдоёмкость, связанную с протеканием фарадеевского процесса.

В электрохимической цепи всегда находятся два электрода, обладающие каждый своей ёмкостью, и электролит, характеризующийся омическим сопротивлением. Кроме того, оба электрода (анод и катод) тоже образуют конденсатор.

Поэтому в общем виде эквивалентную электрическую схему ячейки с идеально поляризуемым электродом можно представить следующим образом (рис. 3.44).

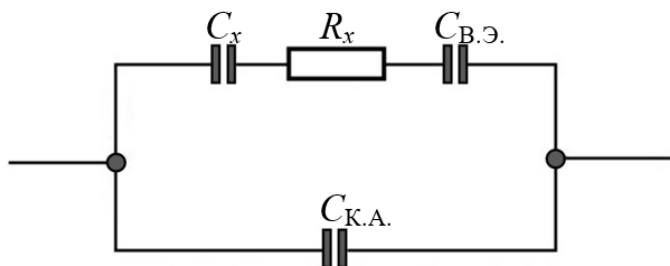


Рис. 3.44. Эквивалентная схема ячейки с идеально поляризуемым электродом

На рисунке 3.44 C_x – ёмкость двойного слоя исследуемого электрода, $C_{в.э.}$ – ёмкость двойного слоя вспомогательного электрода, R_x – сопротивление электролита, $C_{к.а.}$ – ёмкость конденсатора, составленного из катода и анода. Ёмкости C_x и $C_{в.э.}$ соединены последовательно, и их суммарная ёмкость C определяется формулой:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{в.э.}}. \quad (3.72)$$

Площадь поверхности вспомогательного электрода во много раз превышает площадь поверхности исследуемого электрода. В соответствии с (3.71) $C_x \ll C_{в.э.}$, так что $C \approx C_x$. Ёмкость $C_{к.а.}$ включена параллельно, а так как межэлектродное расстояние (миллиметры) во много раз превышает толщину двойного слоя (ангстремы), то влиянием $C_{к.а.}$ можно пренебречь. Таким образом, эквивалентная схема упрощается до последовательного соединения C_x и R_x .

Наиболее точным, но довольно трудоёмким методом измерения ёмкости двойного электрического слоя является использование моста переменного тока, схема которого показана на рис. 3.45.

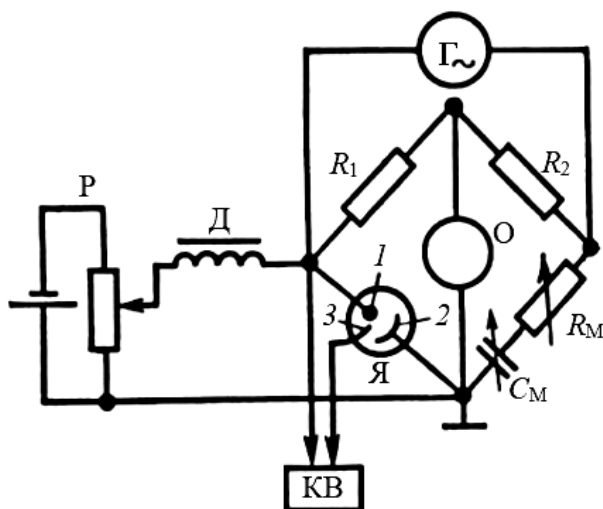


Рис. 3.45. Принципиальная схема моста переменного тока для измерения ёмкости двойного электрического слоя

Принцип работы моста для емкостных измерений такой же, как и для измерений сопротивлений (рис. 2.28), только здесь уравниваются не активные сопротивления, а комплексные сопротивления цепей из последовательного соединения сопротивления и ёмкости. При прохождении переменного тока через активное сопротивление падение напряжения на нём и ток находятся в одной фазе. При прохождении переменного синусоидального тока через ёмкость падение напряжения и ток сдвинуты по фазе на 90° . Соотношение между напряжением и током в последовательной цепи из сопротивления R и ёмкости C удобно выразить в виде комплексного числа, действительная часть которого равна R , а мнимая часть зависит от частоты переменного тока и составляет $1/j\omega C$ (где j – мнимая единица):

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C}. \quad (3.73)$$

Полное сопротивление электрической цепи Z называется **импедансом**.

Изображённый на рис. 3.45 мост включает исследуемую ячейку (Я), магазины переменных ёмкостей C_M и сопротивлений R_M , а также два сопротивления R_1 и R_2 (обычно $R_1 = R_2$). В ячейке находятся рабочий электрод (1), вспомогательный электрод (2) и электрод сравнения (3). Потенциал рабочего электрода измеряется высокоомным катодным вольтметром (КВ). На диагональ моста подаётся напряжение от генератора переменного тока (Г.) с регулируемой частотой. Обычно это напряжение составляет 10–20 мВ. Для задания потенциала рабочего электрода используется цепь постоянного тока, состоящая из источника тока, замкнутого на делитель напряжения (Р). В эту цепь включён также дроссель (катушка индуктивности) (Д) для предотвращения утечки переменного тока в цепь постоянного тока. По другой диагонали моста включён осциллограф (О). При отсутствии баланса моста на осциллографе регистрируется синусоида, в момент баланса она вырождается в горизонтальную прямую. При равенстве R_1 и R_2 условием баланса моста является равенство импедансов измерительной ячейки и цепи C_M – R_M . Равенство импедансов означает, что равны, соответственно, активная часть импеданса измеряемого электрода и R_M , а также реактивная часть импеданса электрода и C_M .

В последнее время на смену мостам переменного тока пришли цифровые корреляционные анализаторы, устройство которых гораздо сложнее, чем устройство мостов. Корреляционные анализаторы используют возможности современной компьютерной техники и выдают результаты измерений импеданса с развёрткой по частоте непосредственно в виде комплексного числа, т.е. дают частотную зависимость *действительной* $\text{Re}(Z)$ и *мнимой* $\text{Im}(Z)$ составляющих импеданса. Современные приборы этого типа, в частности частотные анализаторы фирмы Солартрон (Solartron), позволяют регистрировать спектры электрохимического импеданса в интервале частот от единиц мГц до нескольких МГц.

На рисунке 3.46 показана ячейка для измерений ёмкости двойного слоя на ртутном капельном электроде.

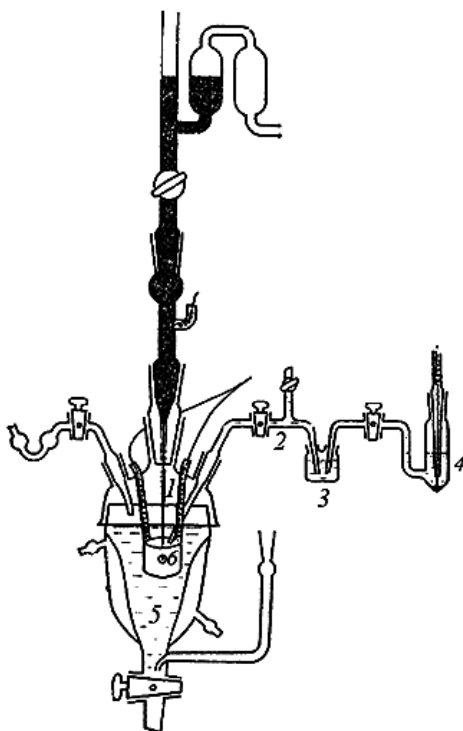


Рис. 3.46. Ячейка для импедансных измерений на электроде в виде ртутной капли

Ртуть вытекает из бюретки, заканчивающейся капилляром (1), и на конце капилляра образуется ртутная капля. Используются два режима измерений. В первом случае ртутная капля неподвижна (кран на бюретке закрыт). С помощью катетометра определяется диаметр капли и рассчитывается площадь её поверхности. С помощью магазинов емкостей и сопротивлений добиваются баланса моста, и измеренную ёмкость электрода относят к площади поверхности капли. Во втором случае на магазинах выставляется некоторое значение емкостей и сопротивлений, а ртути даётся возможность вытекать из капилляра. При этом площадь поверхности капли непрерывно увеличивается вплоть до её отрыва. С использованием электронного секундомера регистрируют время, в которое отмечается баланс моста. Зная скорость вытекания ртути, можно рассчитать площадь поверхности капли в момент баланса моста и, таким образом, точно рассчитать ёмкость электрода. Потенциал рабочего электрода регистрируют с помощью электролитического ключа (2), переходного сосуда (3) и электрода сравнения (4). Электролит (5) термостатируется с помощью рубашки, через которую прокачивается теплоноситель из термостата, и очищается от растворённого кислорода пропусканием инертного газа. Противоелектрод (6) в виде цилиндра имеет значительно большую площадь поверхности, чем ртутная капля.

Первые измерения емкости электродов с использованием переменного тока, выполненные в 30-х гг. прошлого века, давали значения, сильно заниженные по сравнению с оценками по уравнению (3.71). Этот эффект был объяснён загрязнениями растворов следовыми количествами органических веществ. Расчёты показывают, что монослой адсорбированного органического загрязнения, содержащий 10^{15} молекул на квадратный сантиметр площади электрода, или 10^{-9} моль/см², может образоваться уже при концентрации загрязнения 10^{-7} моль/см³. Правильные значения ёмкости были получены только после тщательной очистки. Растворы для емкостных измерений готовят на трижды перегнанной воде, причём вторая перегонка проводится из щелочного раствора перманганата калия, что гарантирует максимальное окисление органических

загрязнений. О чистоте воды судят по измерениям её электропроводности. Теоретическое значение удельной электропроводности воды, обусловленное её диссоциацией на ионы H^+ и OH^- , при pH 7 и температуре 18°C составляет $3,8 \cdot 10^{-8}$ См/см. Для надёжных измерений используют воду с удельной электропроводностью не более 10^{-6} См/см. Соли перед приготовлением растворов прокаливают при температурах на несколько десятков градусов ниже температуры плавления и несколько раз перекристаллизовывают. Непосредственно перед измерениями проводят электролиз растворов на больших платиновых электродах. Ртутные электроды обычно изготавливают из ртути марки Р-2 (содержащей не более 0,01% примесей), которую тщательно отмывают подкисленным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Адекватная очистка реактивов позволяет получать надёжные количественные данные, что подтверждается рис. 3.47, где приведены значения интегральной ёмкости ртутного электрода в 0,5 М растворе сульфата натрия, полученные разными методами.

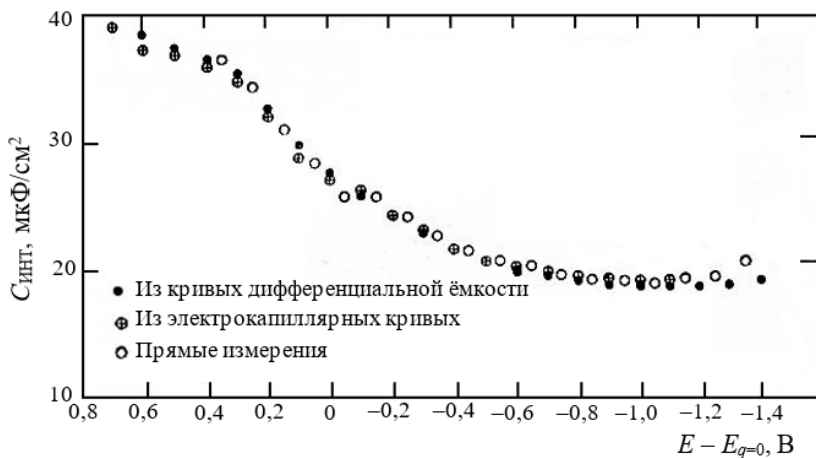


Рис. 3.47. Зависимость интегральной ёмкости ртутного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4 от потенциала, измеренной разными методами

Ртуть в растворе сульфата натрия можно считать идеально поляризуемым электродом. В жидкостной обкладке двойного слоя на этом электроде при потенциалах отрицательнее потенциала

нулевого заряда находятся адсорбированные катионы натрия, а при потенциалах положительнее потенциала нулевого заряда – адсорбированные анионы сульфата. Размер гидратированных ионов натрия больше, чем размер двухвалентных ионов сульфата, поэтому ёмкость при отрицательных зарядах меньше, чем при положительных.

Измерения ёмкости двойного слоя позволили получить интересную информацию о строении такого слоя, которую было невозможно получить, например, из электрокапиллярных измерений. Так, большой интерес представляют особенности двойного слоя в разбавленных растворах при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда. Для примера на рис. 3.48 показаны данные о дифференциальной ёмкости висмутового электрода в водных растворах фторида калия.

Видно, что в недостаточно разбавленном поверхностно-неактивном электролите кривая зависимости ёмкости от потенциала выглядит обычным образом (сравнить с рис. 3.47). Однако при разбавлении раствора на этой кривой появляется достаточно узкий минимум, который углубляется с разбавлением. Природа этого минимума обсуждается в гл. 3.16.

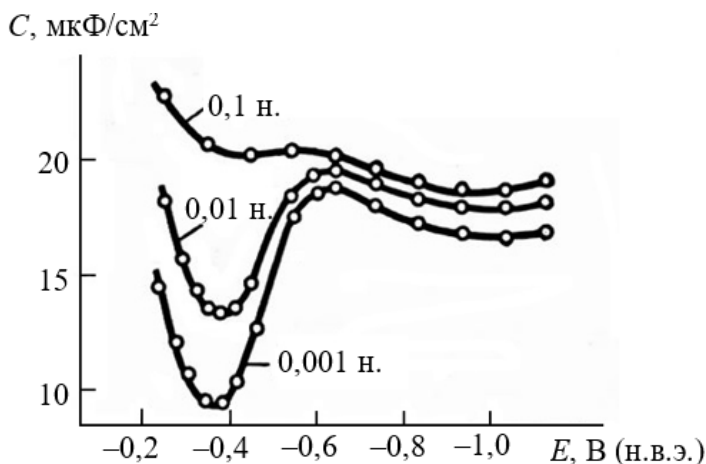


Рис. 3.48. Зависимость ёмкости двойного слоя на висмутовом электроде от потенциала в растворах KF разной концентрации

Не менее интересные, хотя и предсказуемые, результаты получаются при измерениях дифференциальной ёмкости в растворах, содержащих поверхностно-активные ионы (влияние поверхностно-активных ионов галогенидов на электрокапиллярные измерения показано на рис. 3.36). На рисунке 3.49 показаны зависимости ёмкости висмутового электрода в растворах галогенидов калия.

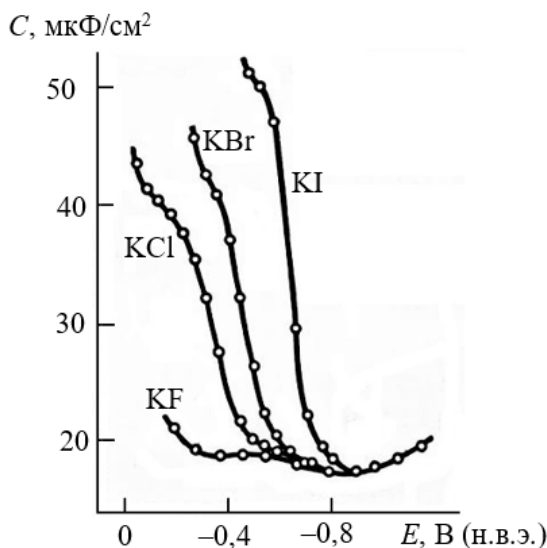


Рис. 3.49. Зависимость ёмкости висмутового электрода от потенциала в растворах галогенидов калия

Как видно, специфическая (не электростатическая) адсорбция анионов хлорида, бромидов, и особенно иодида, приводит к резкому росту дифференциальной ёмкости. Это связано с тем, что поверхностно-активные (специфически адсорбирующиеся) ионы частично теряют при адсорбции свою сольватную оболочку, и их электрические центры подходят ближе к поверхности электрода (уменьшается параметр d в уравнении (3.71)). Поскольку адсорбция этих анионов определяется не только электростатическими силами, здесь уместно говорить об «*адсорбционной псевдоёмкости*». При потенциалах отрицательнее потенциала нулевого

заряда, когда в жидкостной обкладке двойного слоя находятся катионы, все кривые на рис. 3.49 сливаются.

Ещё более интересные, но уже непредсказуемые результаты были получены при измерении ёмкости в растворах с добавками органических веществ, которые тоже обладают способностью к специфической адсорбции.

Пример таких результатов приведен на рис. 3.50, который уместно сравнивать с рис. 3.37, где приведены электрокапиллярные кривые ртутного электрода в чистых растворах фторида натрия и в таких же растворах с добавками н-бутанола.

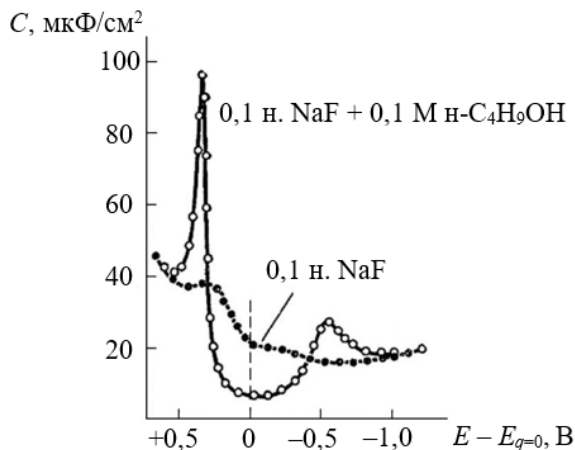


Рис. 3.50. Зависимость ёмкости ртутного электрода от потенциала в чистом растворе фторида натрия и в таком же растворе с добавкой н-бутилового спирта

При потенциалах, не очень отличающихся от потенциала нулевого заряда, происходит сильная адсорбция органических молекул, и ёмкость двойного слоя заметно снижается. При потенциалах, далёких от потенциала нулевого заряда, происходит вытеснение органических молекул из пределов двойного слоя, и эти участки кривых на рис. 3.50, относящиеся к чистому раствору NaF и к раствору с добавками бутилового спирта, совпадают. Наиболее инте-

ресны промежуточные области потенциалов, в которых происходит десорбция органических молекул, отражающаяся резкими максимумами на зависимости ёмкости от потенциала.

Действительно, при десорбции, как и при адсорбции, поверхностная концентрация и, следовательно, заряд электрода резко изменяются с потенциалом, а поскольку $C = dq/dE$, это вызывает значительное возрастание ёмкости.

Наличие максимумов, соответствующих процессу десорбции органических веществ, позволяет довольно точно описать их адсорбцию в зависимости от потенциала.

Ясно, что область потенциалов адсорбции и высота таких максимумов будут тем больше, чем больше собственно адсорбция (поверхностный избыток), и, следовательно, будут сильнее проявляться с ростом концентрации органического вещества.

Хороший пример этой закономерности приведен на рис. 3.51, где показаны кривые зависимости ёмкости ртутного электрода в растворах фторида натрия с разными добавками н-бутилового спирта.

Адсорбция и десорбция органических веществ – это процессы, протекающие с определённой, не обязательно высокой скоростью. Замедленность адсорбции и десорбции приводит к тому, что максимумы на зависимостях как на рис. 3.51, зависят от частоты, на которой происходят измерения (с увеличением частоты максимумы уменьшаются).

Интересные данные о строении двойного слоя были получены также при измерениях ёмкости двойного слоя на жидких металлах в расплавленных электролитах.

Часто зависимости ёмкости от потенциала в таких системах имеют форму, близкую к параболе с минимумом, соответствующим потенциалу нулевого заряда. На рисунке 3.52 показаны зависимости ёмкости свинцового электрода в расплавах галогенидов натрия.

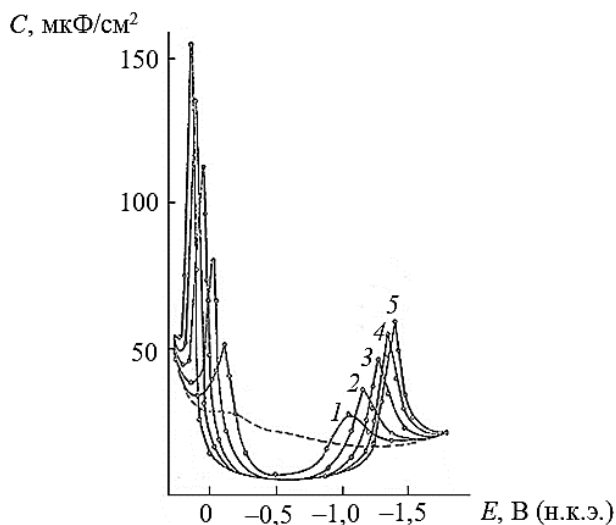


Рис. 3.51. Зависимость ёмкости ртутного электрода от потенциала в чистом 0,1 М растворе NaF (пунктир) и в таком же растворе с добавками н-бутилового спирта с концентрациями 0,1 М (1), 0,2 М (2), 0,4 М (3), 0,6 М (4) и 0,8 М (5)

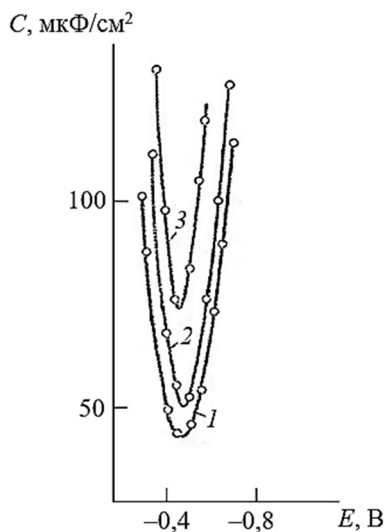


Рис. 3.52. Зависимость дифференциальной ёмкости свинцового электрода от потенциала в расплавах NaCl при температуре 820°C (1), NaBr при температуре 800°C (2) и NaI при температуре 800°C (3)

Потенциалы минимума на этих кривых близки к потенциалам максимума на соответствующих электрокапиллярных кривых. Характерно, что ёмкость в минимуме достаточно высока и возрастает в ряду $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$, несмотря на то, что размер аниона в этом ряду увеличивается.

3.16. Модели двойного электрического слоя

Первые представления о строении двойного электрического слоя высказал Г. Гельмгольц в 1853 г., т.е. задолго до электрокапиллярных исследований Гуи и Липпмана. По Гельмгольцу жидкостную обкладку двойного слоя составляет монослой ионов. Именно такое представление впоследствии позволило оценить порядок ёмкости двойного слоя по уравнению (3.71). Однако такая модель, признавая наличие зависимости плотности заряда от потенциала (и само существование потенциала, при котором электрод остаётся незаряженным, а жидкостная обкладка полностью отсутствует), не согласовывалась с обнаруженной позже зависимостью ёмкости двойного слоя от потенциала, а также с зависимостью ёмкости двойного слоя от концентрации раствора и от температуры. Отметим, что представление о двойном слое как о плоском конденсаторе с фиксированным расстоянием между обкладками постулирует линейное распределение потенциала внутри двойного слоя.

Ж. Гуи в 1910 г. и независимо от него английский исследователь Д. Чапмен (David Leonard Chapman, рис. 3.53) в 1913 г. предложили альтернативную картину устройства жидкостной обкладки двойного слоя. По сути, подход Гуи–Чапмена совпадает с примененным позже подходом Дебая и Гюккеля.

В модели Гуи–Чапмена ионы рассматривались как математические точки (так же, как в первом приближении теории Дебая–Гюккеля), которые участвуют



Рис. 3.53. Д. Чапмен
(1869–1958)

в хаотическом тепловом движении и одновременно электростатически притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода.

В отличие от теории Дебая–Гюккеля, основывающейся на сферической симметрии, в теории Гуи–Чапмена рассматривалось влияние электрического поля только вдоль одной координаты (перпендикулярной поверхности электрода).

Это обстоятельство заметно упрощало математическую обработку и позволяло получить точное решение уравнения Пуассона–Больцмана для пространственного распределения потенциала в пределах жидкостной обкладки двойного слоя:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum c_{i0} z_i e^{-\frac{z_i F \phi x}{RT}} \quad (3.74)$$

(здесь потенциал ϕ отсчитывается от точки в глубине раствора, на бесконечном удалении от поверхности электрода).

Из уравнения (3.74) следует, что пространственное распределение потенциала в данном случае нелинейно, в отличие от модели Г. Гельмгольца.

Схема пространственного распределения потенциала в жидкостной обкладке двойного слоя по Гуи–Чапмену показана на рис. 3.54.

Кривая распределения потенциала асимптотически приближается к нулю на бесконечном удалении от электрода. Касательная к этой кривой в начальной точке отсекает от оси абсцисс отрезок λ , который можно принять за эффективную толщину жидкостной обкладки.

Подстановка этой величины в формулу для ёмкости плоского конденсатора даёт значение ёмкости двойного слоя в данном электролите.

Эта толщина зависит от концентрации раствора (увеличивается с разбавлением) и может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech}\left(\frac{\phi_0 F}{2RT}\right). \quad (3.75)$$

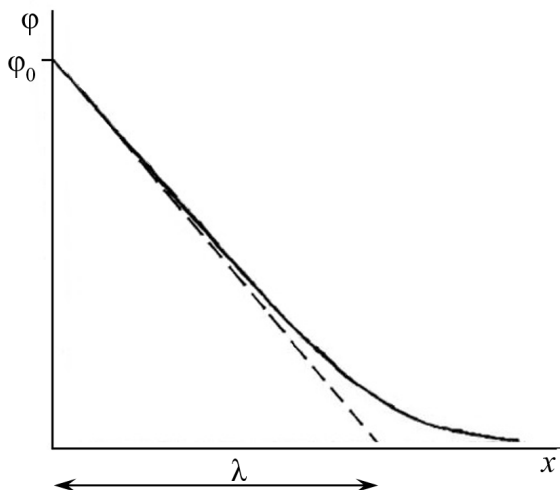


Рис. 3.54. Схема пространственного распределения потенциала в жидкостной обкладке по модели Гуи–Чапмена
 $(\varphi_0$ – потенциал на поверхности электрода, т.е. при $x = 0$, отсчитанный от точки в глубине раствора)

Ёмкость диффузного слоя C по Гуи–Чапмену может быть рассчитана по уравнению:

$$C = 2A \operatorname{ch} \left[\frac{zF(E - E_{q=0})}{RT} \right], \quad (3.76)$$

где $A \equiv \sqrt{\frac{2RTc}{\varepsilon\varepsilon_0}}$, а заряд q – по уравнению:

$$q = 2 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RTc}{2\pi}} \operatorname{sh} \left(\frac{\varphi_0 F}{2RT} \right). \quad (3.77)$$

Теория Гуи–Чапмена правильно предсказывает снижение ёмкости при разбавлении раствора и минимум ёмкости в точке нулевого заряда. Однако для не слишком разбавленных растворов и для достаточного удаления от потенциала нулевого заряда теория Гуи–Чапмена даёт нереально завышенные значения ёмкости, что

определяется игнорированием собственных размеров ионов (допущением, что центр иона может приблизиться к поверхности электрода на бесконечно малое расстояние). Рисунок 3.55 показывает ход кривых зависимости ёмкости от потенциала, рассчитанный по теории Гуи–Чапмена для растворов одно-одновалентного электролита разных концентраций.

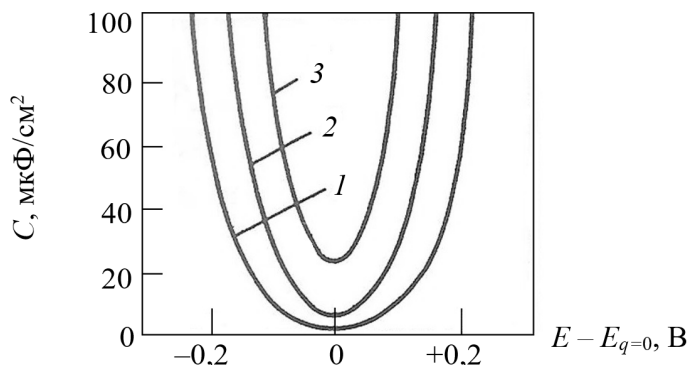


Рис. 3.55. Расчётные зависимости ёмкости от потенциала для 1,1-валентного электролита с концентрацией 10^{-4} (1), 10^{-3} (2) и 10^{-2} (3) М



Рис. 3.56. О. Штерн (1888–1969)

Недостатки теории Гуи–Чапмена в значительной мере преодолел немецкий и американский физик, лауреат Нобелевской премии О. Штерн (Otto Stern, рис. 3.56) в 1924 г.

Идеи О. Штерна в определённой степени отражали *второе приближение теории Дебая и Гюккеля* – учёт собственных размеров ионов. По модели Штерна некоторая часть ионов в жидкостной обкладке двойного слоя непосредственно примыкает к поверхности металла и образует так называемый *плотный слой* (или *слой*

Гельмгольца). Таким образом, расстояние между центрами этих ионов и поверхностью электрода принимается равным среднему радиусу иона. Заряд ионов, находящихся в плоскости Гельмгольца, равен q_1 . Другая часть ионов принимает участие в тепловом движении и образует *диффузную часть двойного слоя*, которая полностью описывается теорией Гуи–Чапмена с учётом того, что они находятся на расстоянии большем, чем радиус иона. Заряд диффузной части составляет q_2 и может быть вычислен по теории Гуи–Чапмена (очевидно, что общий заряд двойного слоя или заряд металлической обкладки равен сумме $q_1 + q_2$). В пределах плотного слоя потенциал линейно изменяется от ϕ_0 на поверхности электрода до некоторого значения ψ' (которое так и называется *пси-прим-потенциал*) на плоскости Гельмгольца. Диэлектрическая постоянная в плотном слое значительно меньше, чем в объёме раствора из-за ориентации дипольных молекул растворителя. В диффузной части диэлектрическая проницаемость принимается равной диэлектрической проницаемости в объёме, а распределение потенциала в этом случае выражается кривой, как на рис. 3.54. Заряд в диффузной части можно в таком случае рассчитать по уравнению, соответствующему уравнению (3.77) с заменой ϕ_0 на ψ' :

$$q_2 = 2 \cdot \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RTc}{2\pi}} \operatorname{sh} \left(\frac{\psi' F}{2RT} \right). \quad (3.78)$$

В соответствии с теорией Штерна можно говорить о двойном слое как о последовательном соединении двух конденсаторов. Конденсатор, соответствующий плотной части, имеет заряд q_1 и напряжение $\phi_0 - \psi'$, а конденсатор, соответствующий диффузной части, имеет заряд q_2 и напряжение ψ' . Ёмкость двойного слоя складывается из емкостей плотной и диффузной части по уравнению, аналогичному (3.72).

Штерн учёл также, что на плоскости Гельмгольца могут находиться не только ионы, адсорбированные электростатическими силами, но и специфически адсорбированные ионы. Специфическая адсорбция влияет на распределение потенциала в пределах двойного слоя. Напримёр, как было показано в гл. 3.13, анионы

галогенидов могут специфически адсорбироваться на положительно заряженной поверхности. В результате происходит перезарядка поверхности.



Рис. 3.57. Д. Грэм
(1912–1958)

Теорию Штерна значительно расширил и уточнил американский исследователь Д. Грэм (David Caldwell Grahame, рис. 3.57).

Д. Грэм учёл, что большинство анионов, и тем более специфически адсорбирующихся анионов, имеют заметно меньшие размеры, чем гидратированные катионы. Поэтому он ввёл понятие о *внутренней и внешней плоскостях Гельмгольца*, и схему строения двойного слоя изобразил так, как на рис. 3.58.

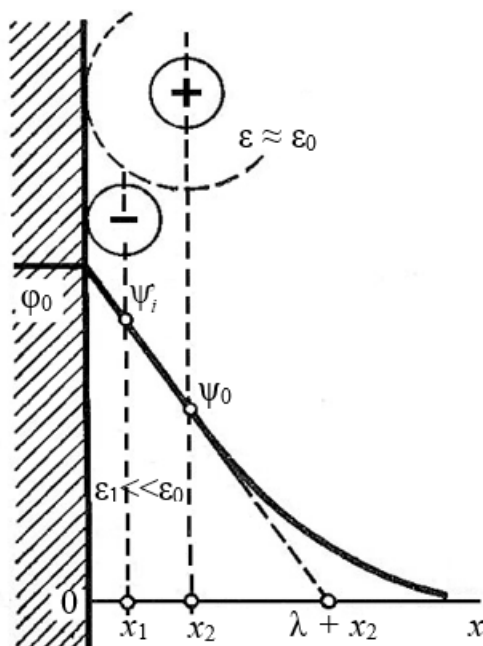


Рис. 3.58. Строение двойного слоя по модели Д. Грэма

Здесь показаны внутренняя плоскость Гельмгольца x_1 , внешняя плоскость Гельмгольца x_2 , соответствующие пси-прим-потенциалы ψ_i и ψ_o , а также эффективная толщина диффузной части λ .

Уточнения Д. Грэма позволили получить прекрасное совпадение вычисленных зависимостей ёмкости двойного слоя на ртути в растворах фторида натрия разных концентраций (рис. 3.59).

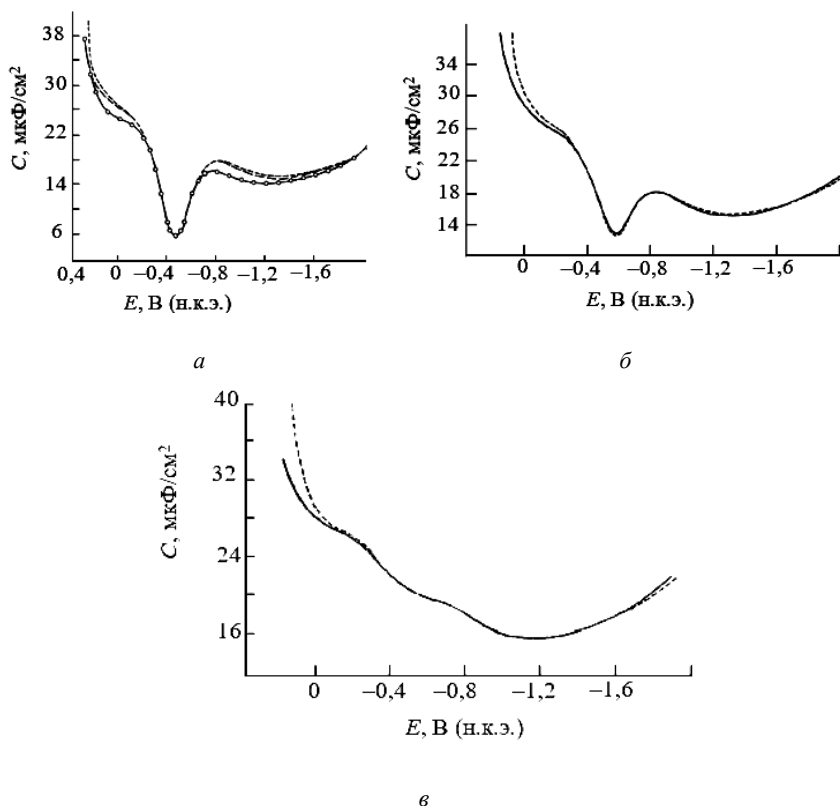


Рис. 3.59. Экспериментальные (сплошные) и рассчитанные (пунктир) зависимости дифференциальной ёмкости ртутного электрода в растворах NaF с концентрациями 0,001 М (*a*), 0,01 М (*б*) и 0,1 М (*в*)

3.17. Двойной электрический слой на металлах платиновой группы

Металлы платиновой группы (родий, рутений, палладий, иридий, осмий, платина) обладают способностью адсорбировать, точнее хемосорбировать, водород и кислород. Адсорбция водорода и кислорода на этих металлах может происходить как из газовой фазы, так и из водного раствора.

В последнем случае адсорбция имеет электрохимический характер и представляет собой процесс с переносом заряда через границу раздела «электрод–электролит», т.е. подчиняется законам Фарадея.

В кислом растворе на платиновом электроде при смещении потенциала в отрицательную сторону происходит разряд ионов водорода, и образующиеся атомы водорода адсорбируются на поверхности платины:



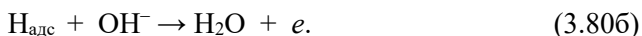
Процесс (3.79а) обратим, и при анодной поляризации (смещении потенциала в положительную сторону) происходит ионизация адсорбированного водорода и очистка поверхности платины



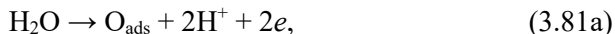
В щелочных растворах вместо процессов (3.79а) и (3.79б) протекают, соответственно, процессы



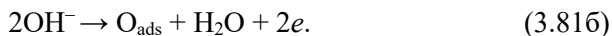
и



Возможность адсорбции кислорода наступает при анодной поляризации, и процесс в кислом растворе можно выразить уравнением:



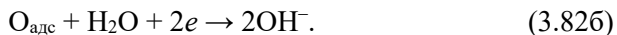
а в щелочном растворе – уравнением



При катодной поляризации возможно протекание обратных процессов десорбции:



и



Кислород на платине и платиновых металлах может адсорбироваться не только в виде атомов $\text{O}_{\text{адс}}$, но и в виде других кислородсодержащих частиц, так что уравнения (3.81а, б) и (3.82а, б) следует рассматривать как определённое упрощение.

Водород и кислород способны электрохимически адсорбироваться не только на металлах платиновой группы, но также и на других металлах, однако на металлах платиновой группы эти процессы выражены наиболее чётко.

Для количественного изучения процессов адсорбции водорода и кислорода обычно используют гальваностатические измерения (хронопотенциометрию), т.е. регистрацию кривых заряжения. Кривая заряжения – это графическое изображение зависимости потенциала электрода от пропущенного количества электричества. Так как измерения проводятся в гальваностатическом режиме (при неизменяющемся токе), то регистрируют просто зависимость потенциала от времени. Для регистрации кривых заряжения подходят электроды с развитой поверхностью, в частности электроды из платинированной платины (см. гл. 2.6). В этом случае количество адсорбированного водорода (и кислорода) будет достаточно велико, чтобы можно было пренебречь влиянием примесных загрязнений в электролите (конечно, электролит должен быть тщательно очищен). Вначале в электрохимическую ячейку с рабочим электродом из платинированной платины и вспомогательным электродом из гладкой платины заливают исследуемый электролит и пропускают поток водорода. При этом электролит, ранее контактировавший с воздухом, полностью освобождается от растворённого кислорода, а рабочий электрод приобретает водородный потенциал. Затем через электролит пропускают поток аргона или гелия для полного освобождения от растворённого водорода. При этом небольшая

часть водорода десорбируется с рабочего электрода, и электрод приобретает потенциал примерно на 10–15 мВ положительнее потенциала водородного электрода. Затем устанавливают рабочий ток и регистрируют изменение потенциала электрода во времени. После достижения выбранного конечного потенциала, например 1,5 В, направление тока изменяют и регистрируют катодный ход кривой заряжения. Для гарантии обратимого протекания процесса время регистрации кривой заряжения (время изменения потенциала примерно на 1,5 В) должно составлять несколько часов.

Типичная форма кривой заряжения на платинированной платине в растворе 0,5 М H_2SO_4 приведена на рис. 3.60. Значения потенциала здесь приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе E_r .

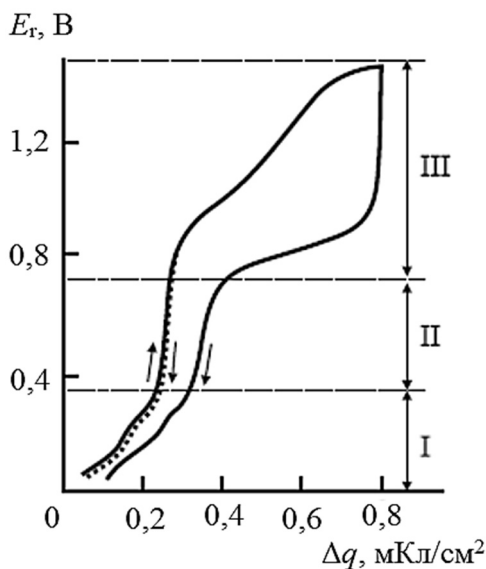


Рис. 3.60. Типичная кривая заряжения на платинированной платине в растворе серной кислоты:

I – водородная область; II – двойнослойная область;
III – кислородная область

Вначале при анодной поляризации происходит десорбция водорода (процесс (3.79б)), потенциал смещается в положительную сторону. К потенциалу около 0,4 В относительно обратимого водородного электрода весь электрод освобождается от адсорбированного кислорода, и дальнейший анодный заряд расходуется только на изменение плотности заряда в ионном двойном слое с соответствующим смещением потенциала в положительную сторону примерно до 0,8 В. При дальнейшей анодной поляризации возникает возможность адсорбции кислорода. При обращении поляризации начинается десорбция кислорода, которая заканчивается примерно к 0,7 В. Участок катодного хода кривой заряжения от потенциала 0,7 до 0,4 В соответствует изменению плотности заряда в ионном двойном слое. На участке от 0,4 до 0,0 В происходит адсорбция водорода. Соответственно, говорят о водородной (I), двойнослойной (II) и кислородной (III) областях кривых заряжения.

Конечно, в водородной и кислородной областях также происходит изменение плотности ионного заряда. Очевидно, что дифференцирование кривой заряжения даёт величину, обратную ёмкости двойного слоя ($dE/dq = 1/C$). Количество атомов водорода, адсорбированных на платинированной платине, довольно точно совпадает с количеством поверхностных атомов платины ($1,3 \cdot 10^{15}$ ат/см²), определённом из кристаллохимических данных (на других платиновых металлах это равенство не соблюдается). По законам Фарадея заряд, израсходованный на реакцию (3.79а), составляет 210 мкКл/см². Адсорбция водорода протекает в интервале потенциалов 0,4 В, следовательно, соответствующая адсорбционная псевдоёмкость $\Delta q/\Delta E$ равна 520 мкФ/см², что более чем на порядок превышает интегральную ёмкость ионного двойного слоя.

Поскольку в водородной области заряд расходуется как на изменение плотности заряда в ионном двойном слое, так и на адсорбционную псевдоёмкость, можно говорить о полном заряде, учитывающем оба процесса, и о свободном заряде, учитывающем только перезаряд ионного двойного слоя.

Анодный и катодный ход водородной области кривой заряжения практически не имеют гистерезиса, что свидетельствует о

высокой обратимости и, следовательно, высокой скорости водородной реакции на платине. Кислородная область характеризуется очень большим гистерезисом, свидетельствующим о замедленности процессов с участием кислорода.

Присутствие в электролите поверхностно-активных ионов оказывает заметное влияние на кривые заряжения на платинированной платине. На рисунке 3.61 показаны водородные участки кривых заряжения на платинированной платине в 1 н растворах едкого кали, а также серной, соляной и бромистоводородной кислот.

Как видно, присутствие таких анионов, как хлорид и бромид почти не влияет на количество адсорбированного водорода, но заметно ослабляет адсорбционные связи: в присутствии этих анионов водород десорбируется при менее положительных потенциалах, то есть для его удаления (десорбции) требуется затрата меньшей энергии, чем в растворе поверхностно-неактивной серной кислоты.

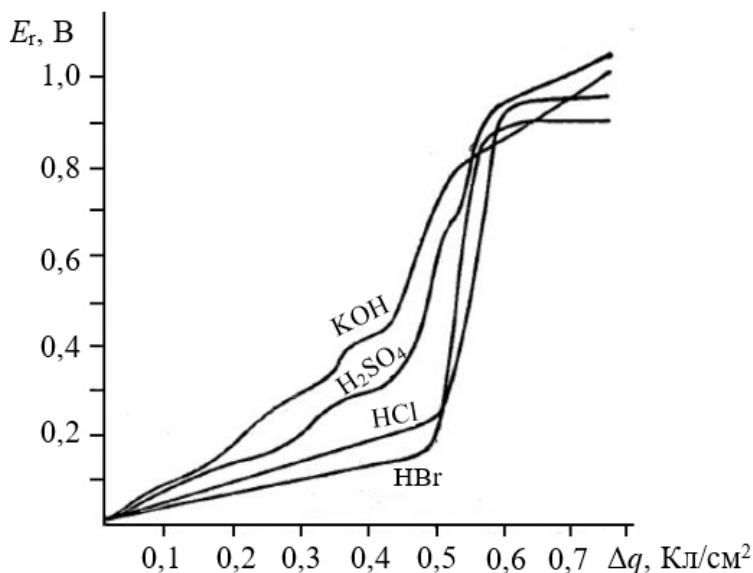


Рис. 3.61. Водородные участки кривых заряжения платинированной платины в растворах разных кислот и едкого кали

В растворе, содержащем иодид, не только снижается энергия адсорбции водорода на платине, но и общее количество адсорбированного водорода.

Гальваностатические кривые заряжения на других металлах платиновой группы качественно схожи с кривыми заряжения на платине. Особый интерес вызывают кривые заряжения на палладированном палладии. Фрагмент такой кривой заряжения схематически показан на рис. 3. 62.

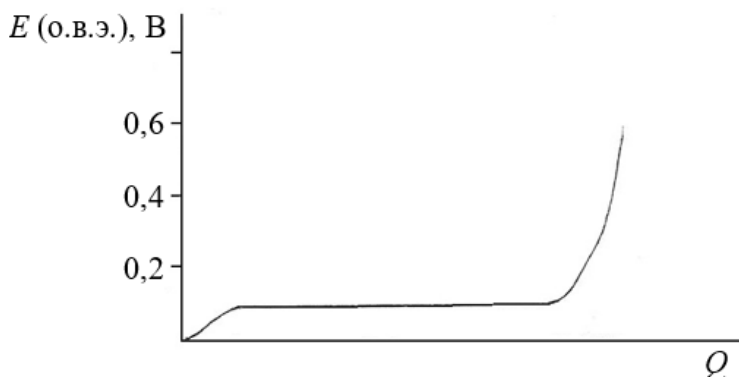


Рис. 3.62. Участок анодной кривой заряжения на палладированном палладии

Характерная особенность кривой заряжения на палладии – наличие протяжённого горизонтального участка при потенциалах в области +0,1 В. На этом участке происходит удаление не только водорода, адсорбированного на поверхности палладия, но и водорода, растворённого (абсорбированного) в его объёме. Известно, что палладий способен абсорбировать водород в количестве, соответствующем примерному составу $\text{PdH}_{0,7}$. Транспорт растворённого водорода в палладии обеспечивается твердофазной диффузией, т.е. довольно медленным процессом, поэтому регистрация кривых заряжения на палладии занимает много времени (часы).

Присутствие в электролите других адсорбирующихся веществ, в частности органических, также сказывается на характере

кривых заряжения. Как правило, адсорбция органических веществ приводит к снижению количества адсорбированного водорода, т.е. к сокращению водородного участка кривых заряжения (рис. 3.63).

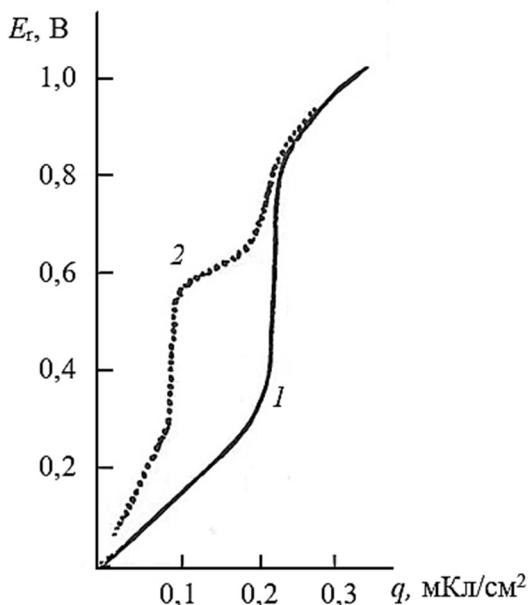


Рис. 3.63. Кривые заряжения на платинированной платине:

1 – в чистом растворе хлорной кислоты;

2 – в таком же растворе с добавкой 1 М метанола

Выше уже указывалось, что гальваностатические кривые заряжения можно регистрировать только на электродах с достаточно развитой поверхностью, т.е. в условиях, когда отношение площади поверхности к объёму раствора велико, и можно не учитывать воздействие следовых количеств примесей, которые подходят к электроду за счёт диффузии. Измерения на гладких электродах можно проводить в тех случаях, когда специальная конструкция ячейки позволяет иметь ничтожный объём раствора или когда время измерения настолько мало, что примеси не успевают приблизиться к поверхности электрода. На рисунке 3.64 приведен пример такой

специальной ячейки. Исследуемый электрод в ней – это отрезок платиновой проволоки диаметром 1 мм, плотно вставленный в заполненную электролитом трубку, так что весь объём электролита – это тонкая плёнка между поверхностью проволоки и внутренней стенкой трубки.

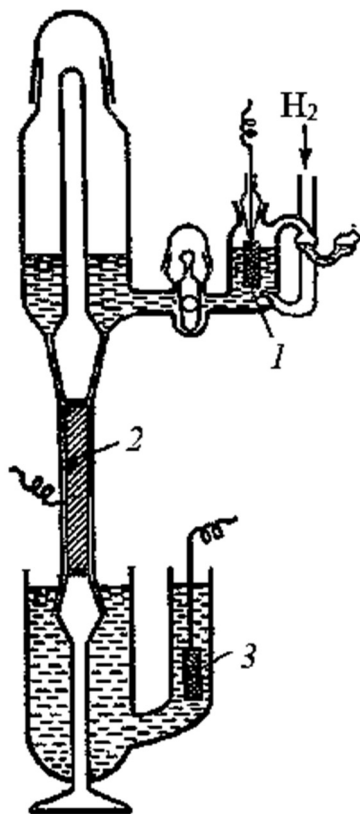


Рис. 3.64.Схема ячейки для регистрации кривых заряжения на гладких электродах:

1 – электрод сравнения; *2* – исследуемый электрод;
3 – вспомогательный электрод

Наиболее популярным методом кратковременного (импульсного) исследования стал метод измерений в потенциодинамическом режиме (вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала).

При потенциодинамических измерениях потенциостат задаёт напряжение U , изменяющееся со временем t по закону

$$U = U_0 + vt, \quad (3.83)$$

где $v = dU/dt$ – постоянная скорость развёртки потенциала.

Из электротехники известно, что если на конденсатор ёмкостью C подаётся постоянное напряжение, то ток через конденсатор не протекает. Если, однако, подаётся напряжение, изменяющееся во времени, то через конденсатор протекает ток i , зависящий от скорости изменения напряжения:

$$i = C(dU/dt). \quad (3.84)$$

При потенциодинамических измерениях регистрируется зависимость тока от потенциала (или времени) – **вольтамперограмма**. Так как ток в соответствии с (3.84) пропорционален измеряемой ёмкости ($i = Cv$), а ёмкость определяется как $C = dq/dE$, то вольтамперограмма представляет собой дифференциальную форму кривой заряжения.

Обычно интервал потенциалов, в котором проводят потенциодинамические измерения, составляет от 0,5 до 3 В (в водных растворах менее 1,5 В), а скорость развёртки находится в пределах от 0,01 до 10 В/с. Следовательно, время одного потенциодинамического опыта составляет от 0,05 до 300 с.

При потенциодинамических измерениях часто проводят последовательно две развёртки потенциала от некоторого начального значения E_n до конечного E_k и обратно от E_k до E_n . Такие измерения квалифицируют как **циклическую вольтамперометрию**.

На рисунке 3.65 показана типичная циклическая вольтамперограмма, полученная на поликристаллическом гладком платиновом электроде в 0,5 М растворе серной кислоты.

На вольтамперограмме можно выделить водородную область при потенциалах отрицательнее 0,4 В, причём анодная и катодная ветви в этой области более или менее симметричны, что соответствует отсутствию гистерезиса на гальваностатических кривых

заряжения и свидетельствует об обратимом характере процессов. Процессы в двойнослойной и кислородной областях, напротив, существенно необратимы. Катодная десорбция кислорода протекает при потенциалах, соответствующих двойнослойной области на анодной ветви. Видно также, что двойнослойная ёмкость существенно меньше, чем адсорбционная ёмкость.

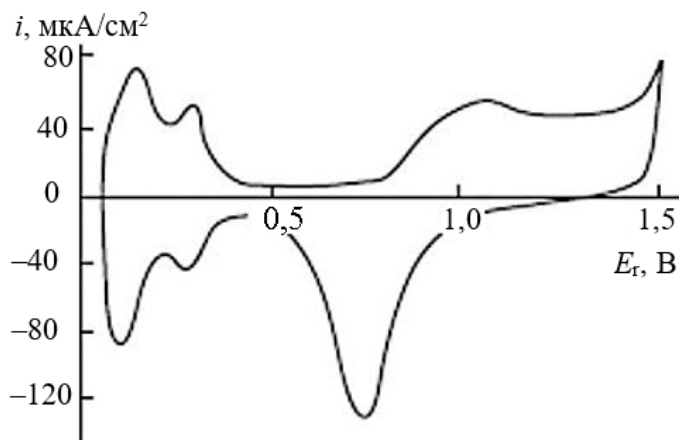


Рис. 3.65. Циклическая вольтамперограмма на гладком платиновом электроде, полученная в 0,5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с

Интегрирование вольтамперограммы позволяет вычислить заряд в определённом интервале потенциалов, т.е. построить кривую заряжения:

$$\int idE = v \int idt = vQ \quad (3.85)$$

и

$$Q = \frac{1}{v} \int idE . \quad (3.86)$$

Будучи дифференциальным методом, циклическая вольтамперометрия позволяет получить намного более детальную информацию, чем гальваностатические кривые заряжения. Форма вольтамперограмм сильно зависит как от материала электрода (даже

вольтамперограммы, снятые на разных гранях монокристалла одного и того же металла, различаются очень сильно), так и от состава электролита. В качестве примера на рис. 3.66 приведены циклические вольтамперограммы на платине, иридии и родии в кислых и щелочных растворах.

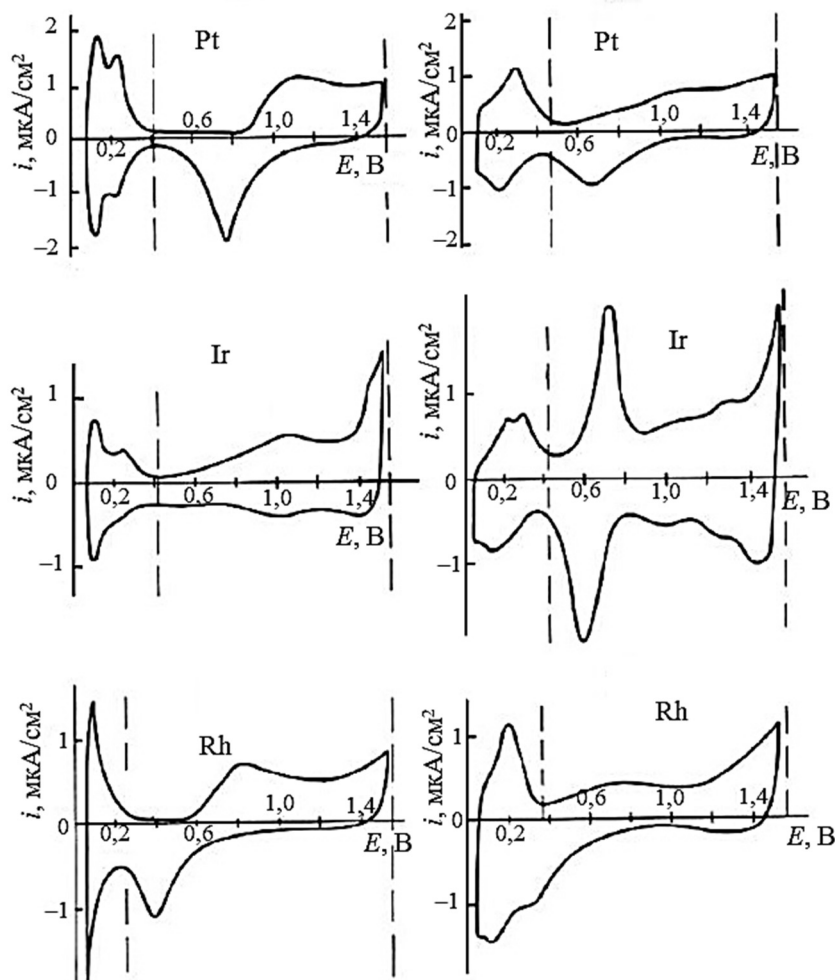


Рис. 3.66. Циклические вольтамперограммы на платине, иридии и родии в 2,3 М H_2SO_4 (левая колонка) и 0,1 М NaOH (правая колонка)

Циклические вольтамперограммы очень чувствительны к присутствию в электролите органических загрязнений, что позволяет использовать вольтамперометрию для аналитических целей. В качестве примера на рис. 3.67 приведены вольтамперограммы на гладкой платине в чистом растворе серной кислоты и в растворе с добавкой метанола.

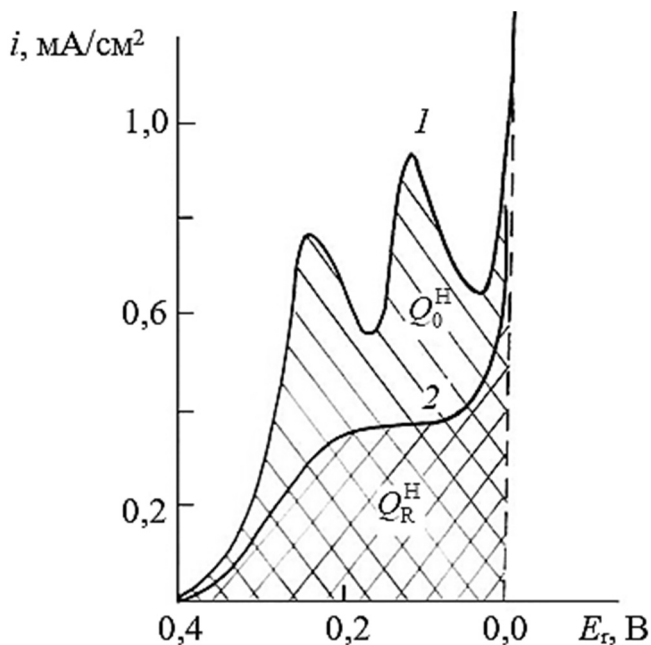


Рис. 3.67. Начальные участки вольтамперограмм на платине в 0,5 М H_2SO_4 (1) и в таком же растворе с добавкой 2 М CH_3OH (2) (скорость развёртки потенциала 10 В/с)

Интегрирование площади под вольтамперограммой позволяет вычислить заряд, израсходованный на адсорбцию водорода по уравнению (3.86). На рисунке 3.67 заряд, соответствующий адсорбции водорода в чистом растворе кислоты, обозначен как Q_0^{H} , а такой же заряд в присутствии органической добавки – как Q_{R}^{H} . Сопоставление этих величин позволяет оценить долю поверхности

платины, занятой адсорбированным органическим веществом θ , полагая, что атомы водорода адсорбируются только на участках поверхности, свободных от органического адсорбата:

$$\theta = \frac{Q_0^H - Q_R^H}{Q_0^H}. \quad (3.87)$$

3.18. Изотермы адсорбции

Получение первых кривых заряжения на платинированной платине с линейным (или близком к линейному) водородным участком, как на рис. 3.60 и 3.61, поставило учёных в тупик. Этот результат противоречил всему предыдущему опыту. Действительно, зависимость между количеством адсорбированного водорода и потенциалом водородного электрода, по сути дела, является зависимостью количества адсорбированного вещества от его концентрации (при адсорбции из раствора) или парциального давления (при адсорбции из газовой фазы). В данном случае аналитическое выражение водородного участка имеет вид

$$Q = k(0,4 - E). \quad (3.88)$$

В то же время, поскольку кривая заряжения регистрируется в условиях, максимально близких к равновесным, потенциал электрода связан с активностью ионов водорода a_{H^+} и молекулярного водорода a_{H_2} уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{H^+}^2}{\bar{a}_{H_2}} = a - \frac{RT}{2F} \ln \bar{a}_{H_2}. \quad (3.89)$$

Так как состав раствора во время регистрации кривой заряжения не изменяется, величину $\ln(\bar{a}_{H^+}^2)$ можно вынести в константу a . Подстановка (3.89) в (3.88) даёт

$$Q = 0,4k - ka + \frac{kRT}{2F} \ln \bar{a}_{H_2}. \quad (3.90)$$

Нормировка уравнения (3.90) на максимально возможное количество адсорбированного водорода ($Q_{\text{пред}} = 210 \text{ мкКл/см}^2$) даёт окончательное выражение для зависимости между количеством

адсорбированного водорода и его концентрацией (*изотерма адсорбции*):

$$\theta = Q/Q_{\text{пред}} = a + b \lg a_{\text{H}_2} = a + b' \lg c_{\text{H}_2}, \quad (3.91)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбированным водородом.

Логарифмическая зависимость степени заполнения адсорбированным веществом от концентрации представлялась непонятной. В начале XX в. общепринятыми были представления американского учёного, Нобелевского лауреата И. Ленгмюра (Irving Langmuir, рис. 3.68) об адсорбции.

По Ленгмюру адсорбированные частицы занимают на поверхности адсорбента любые места, пока вся поверхность не покроется монослоем. Поверхность энергетически однородна и между адсорбированными частицами нет никакого взаимодействия. При таких предположениях изотерма Ленгмюра имеет вид:



Рис. 3.68. И. Ленгмюр (1881–1957)

$$\theta = \frac{Bc}{1 + Bc}, \quad (3.92)$$

где c – концентрация; B – эмпирическая постоянная.

При малых концентрациях (когда $Bc \ll 1$) уравнение (3.92) вырождается в *уравнение изотермы Генри*:

$$\theta = Bc. \quad (3.93)$$

Изотерма Ленгмюра может быть записана в виде

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (3.92a)$$

А.Н. Фрумкин расширил эту изотерму на случай, когда между адсорбированными частицами существует отталкивание или притяжение, и привёл её к виду

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{(-2a\theta)}, \quad (3.92b)$$

где a – аттракционная постоянная, учитывающая взаимодействие между адсорбированными частицами. Если $a > 0$ частицы взаимно

притягиваются, при $a < 0$ имеет место отталкивание. Однако «изотерма Фрумкина» не объясняла логарифмического характера зависимости между заполнением и концентрацией.

Природу логарифмической изотермы адсорбции водорода объяснил советский физико-химик М.И. Тёмкин (рис. 3.69) в 1941 г.



Рис. 3.69. М.И. Тёмкин
(1908–1991)

М.И. Тёмкин сделал два предположения, противоречащих модели Ленгмюра. Во-первых, Тёмкин предположил, что атомы водорода адсорбируются с разной энергией связи. Первые порции сорбируются на наиболее активных адсорбционных центрах с большой энергией связи. По мере увеличения степени заполнения энергия связи снижается. Для простоты было принято, что снижение энергии адсорбции пропорционально заполнению, т.е., что поверхность равномерно неоднородна. Во-вторых, Тёмкин

допустил взаимодействие, в частности, отталкивание между адсорбированными частицами. Пока степень заполнения адсорбированными частицами мала, они располагаются на больших расстояниях друг от друга, и силы отталкивания тоже невелики. По мере заполнения адсорбированным веществом силы отталкивания возрастают, и новым порциям вещества адсорбироваться труднее. Иными словами, увеличение отталкивательного взаимодействия приводит к снижению энергии адсорбции. В каноническом виде изотерма Тёмкина имеет вид:

$$\theta = a + \frac{1}{f} \ln c, \quad (3.94)$$

где f – фактор неоднородности, равный различию между максимальной и минимальной теплотой адсорбции, нормированному на RT . Чем больше f , тем сильнее выражена неоднородность.

Изотерма Тёмкина применима к адсорбции не только водорода, но и в большинстве других адсорбционных систем. Конечно, линейная связь между θ и $\ln c$ наблюдается только в ограниченном

интервале концентраций (в области средних заполнений, когда ориентировочно степень заполнения лежит в интервале $0,1 < \theta < 0,9$).

На рисунке 3.70 показаны изотермы адсорбции метилового, этилового и третичного амиловых спиртов из растворов в 0,5 М H_2SO_4 на гладком платиновом электроде.

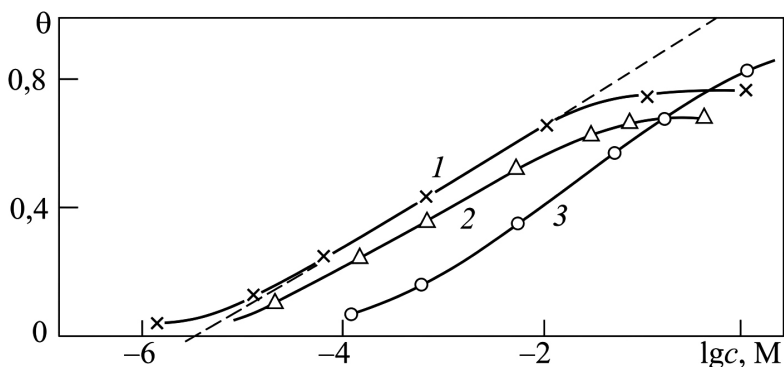


Рис. 3.70. Изотермы адсорбции CH_3OH (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) и трет.- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (3) на платиновом электроде

3.19. Двойной электрический слой на полупроводниках

Как сказано в гл. 3.1, двойной электрический слой на металлических электродах состоит из зарядов в металле и зарядов в электролите, причём заряды в металле образуют тонкий слой непосредственно у поверхности металла, а избыточные заряды в электролите занимают определённый объём (см. рис. 3.58). Картина строения двойного слоя на полупроводниках несколько иная, это определяется тем фактом, что электрическое поле двойного слоя проникает на определённую глубину в объём полупроводника.

Носителями тока в полупроводнике являются электроны и дырки (хотя дырка – это не материальная частица, а «отсутствие электрона», она ведёт себя как единичный положительный заряд). В собственном полупроводнике, например нелегированном кремнии или германии, концентрация электронов строго равна концентрации

дырок и составляет по порядку величин от 10^{13} до 10^{16} частиц/см³. В поле двойного электрического слоя нарушается это равенство, и электроны и дырки распределяются по объёму так же, как распределяются ионы 1,1-валентного электролита по теории Гуи–Чапмена. Соответственно, распределение потенциала на границе полупроводник–раствор оказывается более сложным, чем на рис. 3.58. Схематически его можно представить так, как на рис. 3.71.

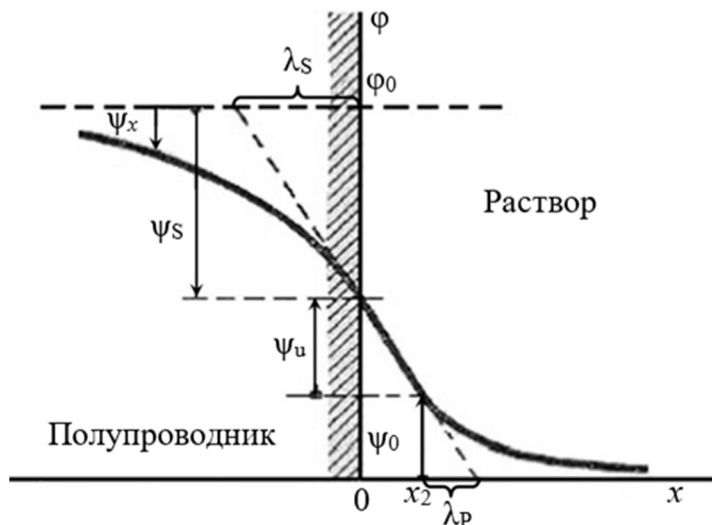


Рис. 3.71. Схема распределения потенциала в двойном слое на полупроводнике

Распределение потенциала в жидкостной обкладке двойного слоя на рис. 3.71 такое же, как на рис. 3.58, здесь выделяются плотный слой с падением потенциала ψ_u и диффузный слой с падением потенциала ψ_0 . В фазе полупроводника отсутствует плотный слой, и всё падение потенциала ψ_s обусловлено диффузным распределением зарядов. Так как концентрация зарядов в собственном полупроводнике очень мала, то и ёмкость, соответствующая полупроводниковой обкладке, вычисленная по уравнению (3.76), тоже очень мала (существенно меньше ёмкости плотной и диффузной

частей жидкостной обкладки). Общая ёмкость двойного слоя, которую можно рассчитать из последовательного соединения ёмкостей плотной и диффузной частей жидкостной обкладки и ёмкости полупроводниковой обкладки по уравнению (3.72), будет определяться именно ёмкостью полупроводниковой обкладки (от 0,01 до 1 мкФ/см²). Именно поэтому ёмкость двойного слоя на полупроводниках очень чувствительна к изменениям объёмных и поверхностных свойств полупроводника и слабо зависит от изменения состава электролита.

В сильно легированных примесных полупроводниках концентрация носителей тока больше, чем в собственных полупроводниках, соответственно и ёмкость двойного слоя здесь тоже больше.

3.20. Проблема Вольта в электрохимии

Сразу же после создания гальванического элемента А. Вольта сосредоточился на выяснении вопроса о том, откуда берется электродвижущая сила элемента. Как указано в разд. 1, сам Вольта был убеждён, что источником мощности гальванического элемента является контакт разнородных металлов. Правда, этот контакт не должен быть непосредственным (см. гл. 3.2), в цепи должен быть проводник второго рода (электролит), но, по мнению Вольта, на границах раздела электродов с электролитом никаких токообразующих процессов не происходит. Таким образом, Вольта создал не только гальванический элемент, но и *«контактную теорию»* возникновения ЭДС. Эту теорию поддерживали многие современники Вольта, в основном физики. Почти одновременно появилась и так называемая *«химическая теория»* возникновения ЭДС, непосредственно связывающая возникновение электричества с протекающими в элементе химическими процессами. Вопрос о том, за счёт чего и в каком именно месте гальванического элемента возникает ЭДС, получил название *«проблемы Вольта»*.

Сторонники «химической теории», в том числе М. Фарадей, приводили огромный объём экспериментальных доказательств в её пользу, но они не могли опровергнуть основного опыта Вольта.

Важнейшим открытием, способствовавшим решению проблемы Вольта, было установление закона сохранения энергии и его электрохимических аспектов. На основании чисто химических экспериментов, не связанных с работами по электролизу или с работой гальванических элементов, были определены константы равновесия различных реакций, которые затем использовались в качестве токообразующих процессов в гальванических элементах. Рассчитанные из констант равновесия значения ЭДС (уравнения (3.10) и (3.66)) всегда совпадали с экспериментальными. Так был получен однозначный ответ на первую часть проблемы Вольта – ***за счёт чего возникает ЭДС: за счёт химической токообразующей реакции***. Вопрос о том, где именно, в каком месте гальванического элемента локализуется ЭДС, оставался открытым. Этот вопрос неразрывно связан с ***теорией электродных потенциалов***.

Первую теорию электродных потенциалов создал В. Нернст. При выводе своей знаменитой формулы (3.11в) в конце 80-х гг. XIX в., рассматривая металлический электрод в растворе своей соли, Нернст предположил, что каждый металл стремится посылать свои ионы в раствор, т.е. действует так, как будто эти ионы находятся под определённым давлением (Нернст ввёл термин «***электролитическая упругость растворения***»). Именно этот параметр по Нернсту определяет положение металла в ряду Вольта, т.е. определяет стандартный потенциал E^0 . В зависимости от соотношения между электролитической упругостью растворения и осмотическим давлением ионов в растворе возможны либо преимущественный переход ионов из металла в раствор, либо, наоборот, осаждение ионов из раствора на металле, либо, наконец, отсутствие всяких ионных переходов. В первом случае металл заряжается относительно раствора отрицательно, во втором случае – положительно, а в третьем случае ионный двойной слой не образуется, электрод является незаряженным и скачок потенциала между металлом и раствором равен нулю. Интуитивно Нернст рассматривал двойной слой так же, как Гельмгольц (гл. 3.16). По Нернсту потенциал, соответствующий незаряженному электроду, должен быть одним и тем же для всех металлов.

Теория Нернста постулировала существование только ионных скачков потенциалов, а контактными потенциалам в ней просто не было места. Соответствующая уравнению Нернста зависимость потенциала от концентрации, точнее активности, ионов в растворе безоговорочно подтверждалась экспериментально. Что касается основного аргумента сторонников контактной теории, т.е. основного опыта Вольта, то современники Нернста предполагали, что Вольта соединял образцы металлов, на которых были следы влаги (конденсат из воздуха), которые служили электролитом. В этом случае обнаруживаемая ЭДС определялась ионными скачками потенциалов в системах «электрод–раствор».

Развитая В. Нернстом теория электродных потенциалов оставалась общепризнанной до тех пор, пока И. Ленгмюр, много занимавшийся вакуумной техникой, не воспроизвёл в 1914 г., т.е. через четверть века после создания теории Нернста, опыт Вольта в условиях высокого вакуума, что исключало наличие каких-либо плёнок влаги, и не получил в точности тот же результат, что и Вольта.

По мнению Ленгмюра, ЭДС гальванического элемента, составленного из двух разнородных металлов, определяется именно их контактом и близка к разности работ выхода электрона из этих металлов. Именно работа выхода электрона определяет по Ленгмюру положение металла в ряду Вольта. Контактная ЭДС вызывает протекание химических реакций в соответствии с законами Фарадея. Теория Ленгмюра, имеющая хорошее экспериментальное обоснование, никак не объясняла, однако, зависимости потенциала электрода от концентрации ионов. Таким образом, проблема Вольта так и осталась нерешенной.

Решение проблемы Вольта было найдено в 1928 г. А.Н. Фрумкиным с учётом строения двойного слоя. Фрумкин отметил, что если ионный двойной слой образован чисто электростатическими силами, то потенциал нулевого заряда определяется только природой металла и не зависит от состава раствора. Таким образом было опровергнуто априорное положение В. Нернста о том, что абсолютный потенциал нулевого заряда всегда равен нулю (разные величины не могут одновременно равняться нулю). Фрумкин

установил, что разность потенциалов нулевого заряда двух любых металлов примерно совпадает с контактной разностью потенциалов между этими металлами, т.е. с разностью работ выхода электрона. Этот вывод и является принципиальным решением проблемы Вольта, объединяющим концепции Ленгмюра и Нернста. Уравнение Нернста позволяет, изменяя концентрацию потенциалопределяющих ионов, задать на электроде любое значение потенциала. Можно представить такую концентрацию, что потенциал станет равным потенциалу нулевого заряда. В этом случае говорят о так называемом нулевом растворе. Если собрать гальванический элемент из двух электродов, находящихся в своих нулевых растворах, то ЭДС этого элемента будет равна контактной разности потенциалов. Если теперь концентрации будут изменяться, то в соответствии с уравнением Нернста будет изменяться и ЭДС, потому что появятся ионные двойные слои и дополнительные скачки потенциалов.

В правильно разомкнутой гальванической цепи есть три контакта, на которых возникают гальвани-потенциалы: два контакта электродов с электролитом и один контакт между двумя разными металлами. Все три гальвани-потенциала вносят вклад в ЭДС этой цепи.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электроды первого и второго рода?
2. Какие бывают электроды сравнения?
3. Что такое трёхэлектродная электрохимическая ячейка?
4. Что такое электродный потенциал?
5. Что такое гальвани-потенциал и вольта-потенциал?
6. Что такое симметричная цепь и нулевая суммарная реакция?
7. Что такое правильно разомкнутая электрохимическая цепь?
8. Что такое цепь с переносом и цепь без переноса?
9. Как выражается первый закон термодинамики в электрохимии?
10. Как формулируется уравнение Нернста?
11. Что изображают диаграммы Пурбэ?
12. Какие бывают концентрационные цепи?
13. Как устроен и функционирует стеклянный электрод?

14. Как выражается второй закон термодинамики в электрохимии?
15. Какой знак имеет температурный коэффициент ЭДС?
16. Как устроен двойной электрический слой на границе электрода с раствором?
17. Что такое положительная и отрицательная адсорбция?
18. Как выражается адсорбционное уравнение Гиббса?
19. Что такое поверхностный избыток?
20. В чём состоит электрокапиллярность?
21. Какой вид имеет электрокапиллярная кривая?
22. Что такое идеально поляризуемый и идеально неполяризуемый электроды?
23. Как устроен капиллярный электрометр?
24. Как выглядит уравнение Липпмана?
25. Как связаны между собой поверхностное натяжение, заряд и потенциал ртутного электрода?
26. Что такое потенциал нулевого заряда?
27. Как влияет специфическая адсорбция на форму электрокапиллярной кривой?
28. Как можно измерить ёмкость двойного электрического слоя?
29. Как выглядит зависимость ёмкости двойного слоя от потенциала?
30. Какие особенности адсорбции водорода и кислорода на металлах платиновой группы в кислых и основных средах?
31. Что такое кривая заряжения?
32. Как выглядит кривая заряжения на платине? на палладии?
33. Какие бывают изотермы адсорбции?
34. Как влияют адсорбирующиеся вещества на кривую заряжения на платине?
35. Как выглядит потенциодинамическая кривая в чистом растворе и в растворе с адсорбирующимися веществами?
36. Какие известны модели двойного электрического слоя?
37. В чём сущность модели Гуи–Чепмена?
38. В чём сущность модели Штерна?
39. В чём состоит проблема Вольта?
40. Что такое контактная теория ЭДС?

4. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

4.1. Общая характеристика электрохимической кинетики. Общность и специфичность электрохимических процессов

Кинетика – это учение о скоростях процессов. Электрохимическая кинетика рассматривает скорости электрохимических процессов и их зависимость от различных факторов. Поскольку электрохимия представляет собой часть химии, основные закономерности химической кинетики справедливы и для кинетики электродных процессов. В то же время особенности электрохимических реакций определяют и некоторые специфические закономерности электрохимической кинетики, не проявляющиеся в обычных химических процессах.

Электрохимические реакции протекают на границах раздела электрода (проводника первого рода) и электролита (проводника второго рода), т.е. на границах фаз. Поэтому все электрохимические процессы относятся к категории гетерогенных процессов. Как и в обычной химической кинетике, скорость электродного процесса зависит от площади поверхности электрода (площади межфазной поверхности). В простейшем случае скорость гетерогенного, в том числе электродного, процесса пропорциональна площади поверхности электрода. Но эта пропорциональность соблюдается только тогда, когда все точки поверхности электрода одинаково доступны для реагирующих веществ. В противном случае говорят о неравнодоступности поверхности электрода.

Как и все гетерогенные процессы, электродные процессы многостадийны. Для реализации электродной реакции исходное вещество (исходные вещества) должно подойти к поверхности электрода, и эта стадия (транспортная) определяется своими закономерностями. Очень часто исходное вещество, подойдя к поверхности электрода, адсорбируется на ней со скоростью, определяемой законами адсорбционной кинетики. Затем происходит собственно электрохимическая реакция с переносом заряда через границу раздела фаз, и скорость этой стадии определяется своими

кинетическими закономерностями. Образовавшиеся в результате электрохимической реакции продукты обычно находятся в адсорбционном поверхностном слое и участвуют затем в стадии десорбции. Наконец, эти продукты должны отдалиться от электрода в очередной транспортной стадии. Иногда в процессе электрохимической реакции образуется новая фаза (газ или твёрдое тело), и процесс фазообразования составляет отдельную стадию всего процесса. Часты случаи, когда электродные процессы осложняются химическими реакциями в объеме раствора или на поверхности электрода, в которых могут участвовать исходные вещества или продукты электрохимической реакции. В первом случае говорят о стадии предшествующей химической реакции, во втором – о последующей химической реакции. Все вышеперечисленные стадии протекают последовательно. Однако на электроде могут происходить и параллельные процессы, что сильно усложняет описание кинетики. Скорости разных стадий, в принципе, различны. В цепочке последовательных стадий самая медленная стадия определяет скорость всего процесса, она называется *лимитирующей стадией*. В цепочке параллельных процессов лимитирующей является наиболее быстрая стадия.

Основные законы химической кинетики, применимые также к электрохимическим процессам, это – *закон действующих масс*, или *закон Гильдберга* (Cato Maximilian Guldberg) и *Воге* (Peter Waage), а также *закон Аррениуса*. Сформулированный норвежскими учёными закон действующих масс постулирует, что скорость химической реакции пропорциональна действующим массам (концентрациям, парциальным давлениям) исходных реагентов:

$$v \equiv \frac{dM}{dt} = k c_1^{v_1} c_2^{v_2}, \quad (4.1)$$

где v – скорость реакции, т.е. изменение массы M образующихся или израсходованных веществ во времени t ; c_1, c_2 – концентрации реагирующих веществ; v_1, v_2 – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости. Например, для реакции синтеза аммиака



закон действующих масс имеет вид:

$$v \equiv \frac{dM}{dt} = k c_{N_2} c_{H_2}^3. \quad (4.3)$$

Закон Аррениуса, применимый к активационным процессам, устанавливает зависимость константы скорости от температуры:

$$k = k_0 e^{\left(\frac{W}{RT}\right)}, \quad (4.4)$$

где k_0 – не зависящая от температуры константа; W – энергия активации.

Специфичность электрохимической кинетики состоит в следующем:

1) в электрохимических процессах есть стадия переноса заряда через границу раздела фаз, аналогов которой нет в обычных химических процессах;

2) в электрохимических процессах ток (плотность тока) является точной мерой скорости процесса;

3) скорость электрохимического процесса зависит от строения двойного электрического слоя;

4) скорость электрохимического процесса зависит от потенциала, чего нет в обычной химической кинетике.

Именно зависимость скорости электродной реакции от потенциала является основной характеристикой электрохимической кинетики, поэтому изучение электрохимической кинетики состоит, прежде всего, в установлении количественной связи между потенциалом электрода и током, т.е. скоростью реакции.

Для экспериментального исследования электрохимической кинетики обычно используют трёхэлектродные электрохимические ячейки, применяемые также и при измерениях без пропуска тока, например при исследовании двойного слоя (см. рис. 3.44), но наличие тока в цепи ячейки накладывает определённые особенности на её конструкцию.

Принципиальная схема трёхэлектродной ячейки для кинетических исследований показана на рис. 4.1.

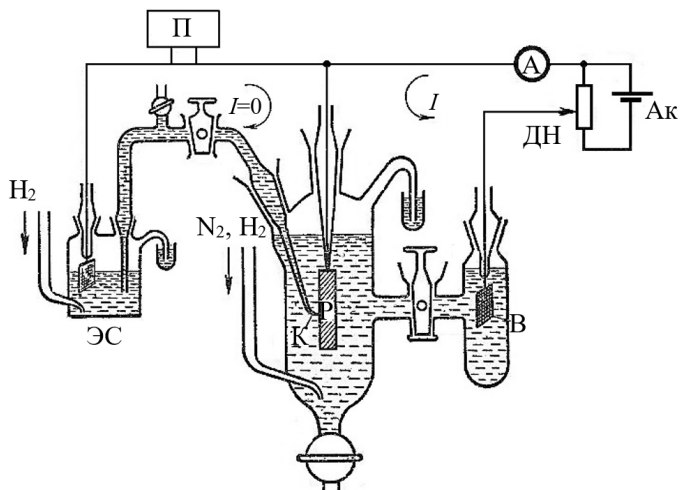


Рис. 4.1. Схема трёхэлектродной ячейки

Обычно ячейки изготавливают из стекла или кварца. В последнее время всё больше ячеек изготавливают из тефлона, полистирола или других полимерных материалов с целью максимально избежать загрязнений электролита. Так же как при исследованиях двойного слоя, кинетические исследования требуют тщательной очистки растворителей и реактивов от посторонних примесей. Такие примеси, даже в виде следов, могут адсорбироваться на рабочем электроде и сильно влиять на зависимость между током и потенциалом. В ячейке имеется исследуемый (рабочий) электрод Р, размещённый в основном сосуде. В отдельном сосуде размещён вспомогательный электрод В. Между основным сосудом с рабочим электродом и сосудом со вспомогательным электродом размещается так называемый «заливной» кран, между втулкой и корпусом которого всегда находится плёнка электролита. Даже при закрытом кране эта плёнка обеспечивает достаточную ионную проводимость в цепи вспомогательного электрода. При этом исключается попадание продуктов, образующихся на вспомогательном электроде, в основной сосуд. В цепи рабочего и вспомогательного электрода можно пропускать ток от аккумулятора Ак с использованием делителя напряжения ДН. Ток в этой цепи измеряется амперметром А.

Для регистрации потенциала рабочего электрода предусмотрен электрод сравнения ЭС (в данном примере – водородный), который соединяется с основным сосудом через электролитический ключ с краном, и потенциометр (или высокоомный вольтметр) П. Электролитический ключ подходит как можно ближе к поверхности рабочего электрода с помощью так называемого *капилляра Луггина*. В измерительной цепи электрода сравнения ток не протекает, точнее, он ничтожно мал и определяется входным сопротивлением высокоомного вольтметра или чувствительностью гальванометра при потенциометре.

Но в цепи рабочего и вспомогательного электрода протекает ток, являющийся предметом изучения, и протекание этого тока через слой раствора между капилляром Луггина и рабочим электродом вызывает омическое падение напряжения, которое искажает измерение потенциала электрода.

Для освобождения электролита от растворенного кислорода через основной сосуд пропускают поток водорода, азота или инертного газа, чаще всего аргона. Всю ячейку помещают в воздушный термостат или снабжают её рубашкой (не показанной на рис. 4.1), через которую пропускают теплоноситель от жидкостного термостата.

4.2. Поляризационные кривые.

Стационарные и нестационарные электродные процессы

Графическое изображение зависимости между током (плотностью тока) и потенциалом называется *поляризационной кривой* и служит очень наглядным и информативным инструментом. Абстрактный пример поляризационных кривых показан на рис. 4.2.

Если по оси абсцисс на рис. 4.2 отложены значения потенциала так, что движение вправо соответствует смещению потенциала в положительную сторону, то плотность тока i соответствует анодному процессу.

На первый взгляд можно сказать, что процесс 1 протекает быстрее, чем процесс 2 (при одном и том же потенциале плотность тока на кривой 1 больше, чем на кривой 2).

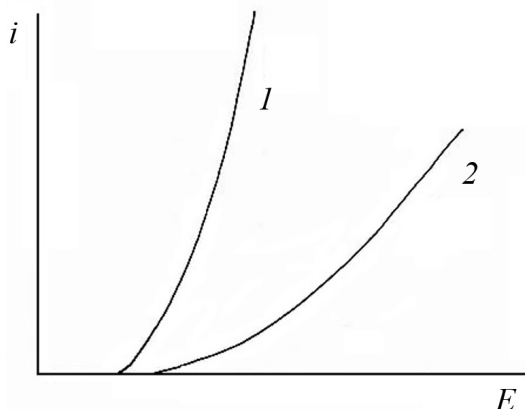


Рис. 4.2. Поляризационные кривые двух разных электродных процессов

Точка пересечения поляризационной кривой с осью абсцисс соответствует потенциалу в отсутствие тока, так называемому **бестоковому потенциалу** (в англоязычной литературе *ОСР* или *open circuit potential – потенциал разомкнутой цепи*). В случае простых редокс-систем бестоковый потенциал соответствует равновесному потенциалу, вычисляемому по уравнению Нернста. Чаще бестоковый потенциал не равен равновесному потенциалу какой-либо системы, а является некоторым смешанным (компромиссным) потенциалом, определяемым параллельным протеканием нескольких электродных процессов. В общем случае его называют **«стационарный потенциал»**.

Поляризационные кривые не всегда имеют такой простой вид, как на рис. 4.2. На рисунке 4.3 приведены примеры различных вариаций формы поляризационных кривых.

Очень часто возникает ситуация, когда ток (плотность тока) физически ограничен некоторым определённым значением, так называемый **предельный ток** $i_{пр}$. В идеальном случае по мере изменения потенциала ток асимптотически приближается к предельному. Такой случай показан на рис. 4.3а.

Не реже встречаются процессы, при которых ток вначале увеличивается при смещении потенциала, но затем, пройдя через

максимум, начинает уменьшаться, т.е. проявляются некие тормозящие силы (рис. 4.3б). Значения потенциала этого максимума, а также тока в максимуме несут полезную информацию о механизме электродного процесса.

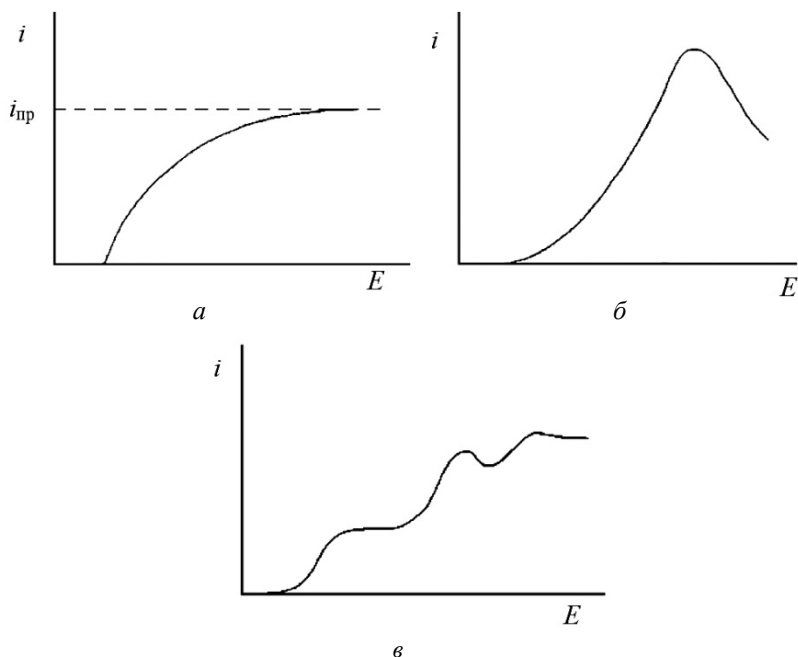


Рис. 4.3. Различные варианты формы поляризационных кривых

Диапазон потенциалов, в котором регистрируются поляризационные кривые, может быть настолько широк, что в нём возможно протекание нескольких разных процессов. В некоторых случаях интервалы потенциалов разных процессов достаточно различаются, и на поляризационной кривой легко можно выделить области, относящиеся к каждому процессу (рис. 4.3в). В других случаях интервалы потенциалов разных процессов полностью или частично накладываются, тогда их разделение (**конволюция**) представляет определённые трудности.

Все поляризационные кривые на рис. 4.2 и 4.3 изображены как зависимости тока от потенциала. Именно такой подход обычно используется при фундаментальных исследованиях электродных процессов. В других случаях, в частности при коррозионных исследованиях, более удобным считается принимать ток за аргумент и откладывать его по оси абсцисс, а потенциал считать функцией и откладывать его по оси ординат.

При анализе поляризационных кривых обычно молчаливо предполагается, что эти кривые не изменяются во времени, то есть, что они отражают закономерности неких *стационарных процессов*. При стационарном процессе, если независимая переменная, например потенциал, остаётся неизменной, то и зависимая переменная, в данном случае ток, тоже не изменяется. На практике мы сталкиваемся с громадным числом *нестационарных процессов*, когда даже при неизменном во времени аргументе функция во времени изменяется. Простейший (и обязательный) случай нестационарного процесса – это включение или выключение тока (неважно, задаём ли мы ток и регистрируем потенциал, или задаём потенциал и регистрируем ток).

При исследованиях нестационарных процессов приходится учитывать такую переменную, как время. При исследованиях процессов, при которых потенциал остаётся постоянным во времени (*потенциостатические условия*), регистрируют и анализируют изменение тока во времени. При исследованиях процессов, при которых поддерживается неизменяемый ток (*гальваностатические условия*), регистрируют и анализируют зависимость потенциала от времени. Подробно такие процессы рассматриваются в гл. 4.8, а сейчас в качестве иллюстрации приведём схематические зависимости тока от времени в двух потенциостатических опытах. Схема таких опытов показана на рис. 4.4.

В первом случае электрод погружен в раствор, содержащий редокс-систему, и в условиях разомкнутой цепи на инертном электроде устанавливается потенциал, соответствующий равновесному значению, а распределение концентрации окисленной и восстановленной формы по объёму электролита будет равномерным. Если теперь потенциал скачком изменяется до некоторого более отрица-

тельного значения, то на электроде мгновенно начнётся восстановление окисленной формы редокс-системы и зарегистрируется относительно большой ток. Этот ток связан с восстановлением окисленной формы, приэлектродная концентрация которого будет уменьшаться со временем (из-за расходования на электродный процесс). С течением времени установится некоторое стационарное значение этой концентрации, и ток перестанет изменяться, оставаясь на некотором стационарном уровне (кривая 1 на рис. 4.4).

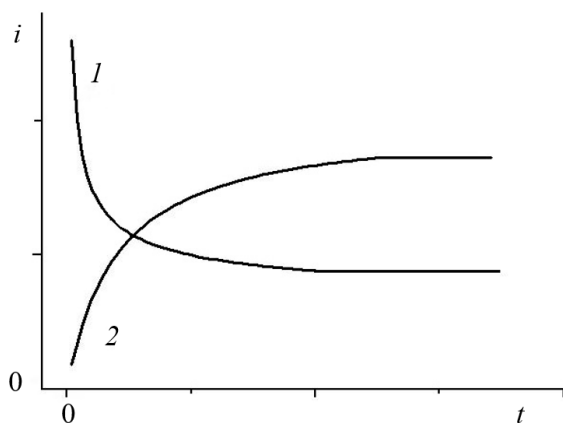


Рис. 4.4. Схематический пример нестационарных потенциостатических процессов

В другом случае в раствор погружен электрод, покрытый пассивной плёнкой, обладающей заметным омическим сопротивлением. В момент времени $t = 0$ потенциал скачком изменяется в отрицательную сторону, и начинает протекать катодный ток выделения водорода. Под действием пузырьков водорода, выделяющихся под пассивной плёнкой, она постепенно разрушается, обнажается свежая поверхность электрода, ток постепенно увеличивается. После полного разрушения пассивной плёнки приобретает стационарное значение (кривая 2 на рис. 4.4).

Стационарный процесс может длиться сколь угодно большое время, и при этом расходуются одни вещества и образуются другие. Поэтому, в принципе, такой процесс не может рассматриваться

как истинно стационарный, рано или поздно он должен прекратиться. Есть, однако примеры, когда у стационарного процесса не существует материальных ограничений.

Таким примером могут быть нулевые реакции в симметричных цепях (гл. 3.6), в частности уравнения (3.18в) и (3.18г). В результате протекания этих процессов не происходит никаких изменений в количествах реагирующих веществ.

Даже симметричная цепь с серебряными электродами (уравнения (3.18а) и (3.18б)), в которой серебро переносится с одного электрода на другой, может работать неопределённо долго при условии периодического реверса тока.

4.3. Виды поляризации

Сам по себе термин «*поляризация*» имеет несколько значений. Как отглагольное существительное этот термин обозначает процесс приложения напряжения к электрохимической системе, вызывающий протекание тока.

В зависимости от направления тока на конкретном электроде говорят об *анодной поляризации*, когда электродным процессом является окисление, а потенциал электрода смещается в положительную сторону, и о *катодной поляризации*, когда на электроде происходит восстановление и потенциал электрода смещается в отрицательную сторону.

С другой стороны, термином «поляризация» обозначается определённая величина – разница между потенциалом при данном токе (данной плотности тока) и потенциалом разомкнутой цепи (рис. 4.5). В этом случае часто вместо термина «поляризация» используют термин «*перенапряжение*» (в англоязычной литературе используют термины «*overpotential*», если говорят о поляризации одного электрода, и «*overvoltage*», если говорят о поляризации электрохимической ячейки).

Именно поляризация является движущей силой электрохимического процесса.

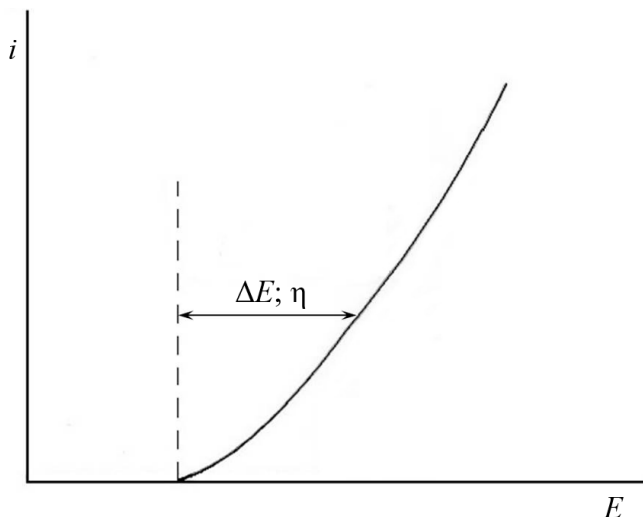


Рис. 4.5. Определение понятия «поляризация» («перенапряжение»)

Как отмечено в гл. 4.1, любой электродный процесс состоит из нескольких стадий. Природа и механизм этих стадий различны, различны и кинетические закономерности, т.е. зависимость между плотностью тока и поляризацией каждой стадии. Соответственно, и форма поляризационной кривой для разных стадий одного процесса также различна. Для простоты (в иллюстративных целях) рассмотрим случай, когда проявляются определённые транспортные затруднения, а именно имеется транспортная (диффузионная) стадия, характеризующаяся транспортной (диффузионной) поляризацией $\eta_{\text{дифф.}}$; проявляется конечная скорость переноса заряда и соответствующая активационная поляризация $\eta_{\text{акт.}}$; а также сказывается определённое омическое падение напряжения $\eta_{\text{ом.}}$. С определённым приближением можно считать, что общая поляризация всего процесса η складывается аддитивно из этих составляющих:

$$\eta = \eta_{\text{дифф.}} + \eta_{\text{акт.}} + \eta_{\text{ом.}} \quad (4.5)$$

На рисунке 4.6 приведен пример поляризационной кривой электрохимического устройства (топливного элемента) с разбивкой по видам поляризации.

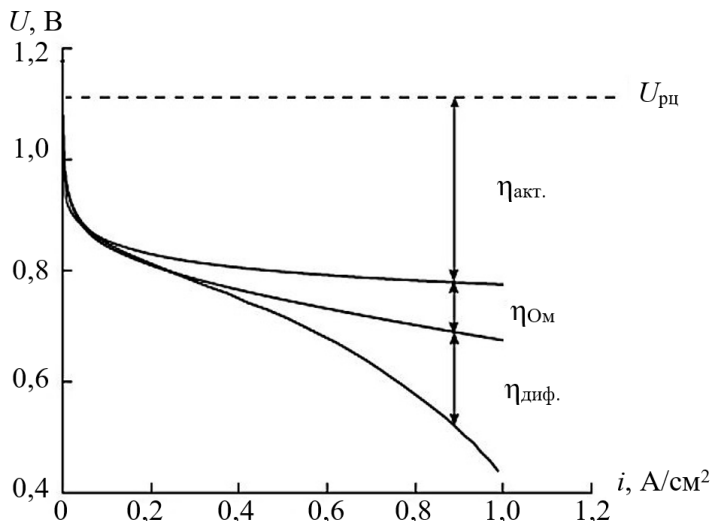


Рис. 4.6. Поляризационная кривая водородно-кислородного топливного элемента с разбивкой по видам поляризации:

$U_{рц}$ — напряжение разомкнутой цепи

В данном случае задавалась плотность тока как независимая переменная и измерялось напряжение топливного элемента. Видно, что уже при очень малых токах возникает значительная поляризация, связанная с затруднениями переноса заряда ($\eta_{акт.}$). По мере увеличения плотности тока нарастание этой активационной поляризации замедляется.

Диффузионная поляризация ($\eta_{дифф.}$), напротив, незначительна при малых плотностях тока, но наиболее сильно проявляется при больших токовых нагрузках.

Наконец, омическая составляющая поляризации в соответствии с законом Ома для участка цепи прямо пропорциональна плотности тока.

Разный характер зависимости плотности тока от потенциала для активационной и транспортной (диффузионной) стадии электродного процесса приводит к сложному виду поляризационной кривой для процесса в целом, что наглядно видно на рис. 4.7.

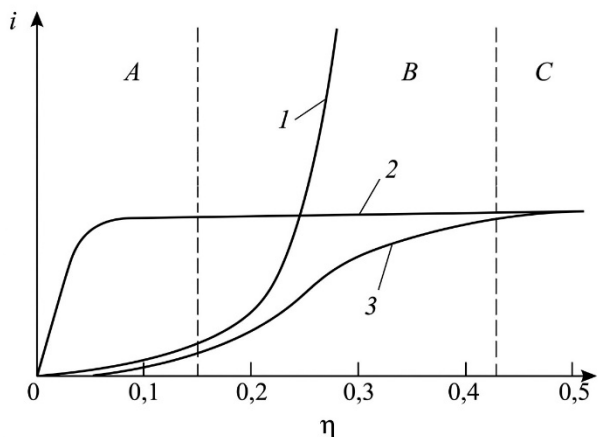


Рис. 4.7. Схематическое изображение поляризационных кривых для отдельных последовательных стадий электродного процесса и процесса в целом:

1 – активационная стадия; *2* – транспортная стадия; *3* – процесс в целом

Если бы скорость всего процесса определялась только скоростью переноса заряда и не существовало бы никаких ограничений по доставке исходных веществ и отводу продуктов реакции, то с ростом поляризации плотность тока возрастала бы сначала медленно, а затем всё быстрее и была бы сколь угодно большой (кривая *1* на рис. 4.7). Если бы, наоборот, перенос заряда во всех случаях происходил бы мгновенно, а скорость всего процесса определялась только скоростью диффузионной доставки исходного вещества к электроду, то поляризационная кривая имела бы вид кривой *2* (сравнение с рис. 4.3а). При любом значении потенциала ток активационной стадии обозначим как кинетический (i_k), а ток диффузионной стадии как – диффузионный (i_d). Поскольку эти стадии последовательны, то справедливо соотношение

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}. \quad (4.6)$$

Кривая *3* на рис. 4.7 показывает зависимость тока, вычисленного по уравнению (4.6), от перенапряжения. Условно можно разделить три участка на поляризационной кривой всего процесса.

На участке *A* (активационный контроль) поляризационная кривая для процесса в целом почти совпадает с кривой для индивидуальной активационной стадии. На участке *C* (диффузионный контроль) поляризационная кривая практически совпадает с кривой для диффузионной стадии. Наконец участок *B* называют участком смешанного контроля, когда нельзя пренебрегать ни замедленностью переноса заряда, ни замедленностью доставки вещества.

Скорость диффузионного подвода не зависит от того, к какому электроду подходит вещество, иными словами i_d не зависит от природы электрода, а определяется только закономерностями диффузии в электролите. Она также очень слабо зависит от природы электродного процесса (коэффициенты диффузии разных веществ в одном и том же растворителе различаются в пределах одного порядка величины). Кинетический ток сильно зависит от природы, материала, состояния поверхности электрода, а также от природы электрохимической реакции. Например, значение i_k изменяется в ряду редокс-систем $[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-} < \text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+} < \text{Br}_2/\text{Br}^- < \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+} < \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+} < [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ более чем на 5 порядков. Это положение иллюстрируется рис. 4.8, где показаны поляризационные кривые на одном и том же инертном электроде в растворах редокс-систем с различными скоростями переноса заряда. Для простоты принимается, что концентрации окисленной и восстановленной формы в редокс-системе одинаковы.

Для случая чисто диффузионного контроля ($i_k \rightarrow \infty$) анодная и катодная ветви образуют единую кривую, симметричную относительно начала координат. Из-за формы этой кривой за ней закрепилось название «волна». Для смешанного контроля, когда сказывается замедленность стадии переноса заряда, кривая распадается на две волны – анодную и катодную, что особенно хорошо видно на кривой 5. Чем медленней стадия переноса заряда, т.е. чем меньше кинетический ток, тем сильнее волна смещена в сторону увеличения поляризации. Количественно положение волны характеризуют потенциалом полуволны $E_{1/2}$ (т.е. потенциалом, соответствующим току, равному половине предельного тока), отмеченным на рис. 4.8 для кривых 3.

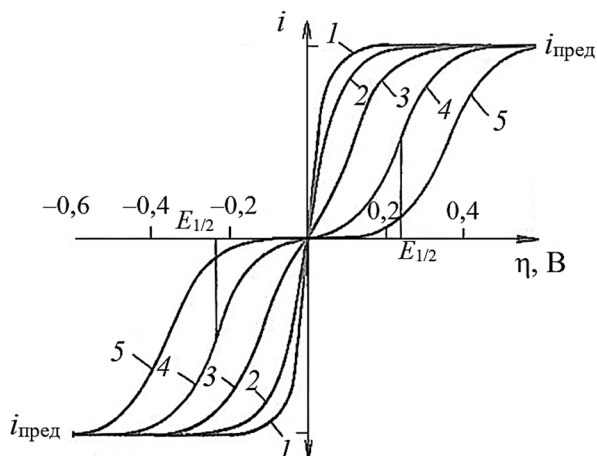


Рис. 4.8. Поляризационные кривые редокс-систем с одинаковыми значениями i_a и разными значениями i_k
(кривая 1 соответствует $i_k \rightarrow \infty$, для других кривых i_k уменьшается в ряду $2 < 3 < 4 < 5$)

Наклон поляризационной кривой, т.е. производная от перенапряжения по току $d\eta/di$, имеет характер эффективного поляризационного сопротивления. С учётом уравнения (4.5) можно записать

$$\frac{d\eta}{di} = \frac{d\eta_{\text{акт.}}}{di} + \frac{d\eta_{\text{дифф.}}}{di} + \frac{d\eta_{\text{Ом}}}{di} \quad (4.7)$$

и говорить об эффективных сопротивлениях отдельных стадий. В слагаемое $d\eta_{\text{Ом}}/di$ входят омические сопротивления всех частей электрохимической системы, кроме областей двойных электрических слоёв. Более подробный анализ слагаемых $d\eta_{\text{акт.}}/di$ и $d\eta_{\text{дифф.}}/di$ будет приведен в гл. 4.6 и 4.10.

4.4. Гладкие, шероховатые и пористые электроды. Системы с распределёнными параметрами

Как указано в гл. 1.4, совершенно гладкую поверхность имеют электроды из ртути. Такую же гладкую поверхность имеют электроды из других жидких металлов (галлий, различные амальгамы при комнатной температуре, свинец, олово и другие металлы

при измерениях в расплавах). Отдельные грани монокристаллов тоже можно рассматривать как совершенно гладкие поверхности. У таких электродов истинная площадь поверхности принципиально совпадает с видимой (геометрической или габаритной) площадью поверхности. В большинстве случаев, однако, поверхность электрода не гладкая (имеет выступы и впадины), и истинная площадь поверхности превышает видимую. Отношение этих площадей называется ***фактором шероховатости поверхности***. С увеличением фактора шероховатости поверхность электрода становится всё менее равнодоступной: силовые линии концентрируются на выступах, и распределение истинной (локальной) плотности тока становится неравномерным по поверхности. Очень часто твёрдые, в том числе металлические, электроды перед измерениями полируют тем или иным методом (механическим, химическим, электролитическим, ионной бомбардировкой). Таким образом поверхности придается малая шероховатость и зеркальный блеск.

Особенно сильно видимая и истинная площади поверхности различаются в пористых электродах, где формальный фактор шероховатости может достигать десятков тысяч, а неравнодоступность поверхности проявляется наиболее ярко. Схема пористого электрода показана на рис. 4.9.

Пористый электрод состоит из конструктивной основы-токоотвода и нанесённой на неё активной массы. На рисунке 4.9 пористая активная масса электрода состоит из отдельных частиц неправильной формы разного размера. Структура пористого слоя может быть и иной – типа матов, состоящих из волокнистых частиц, губки со сложной системой пор и т.п. В любом случае здесь есть связанная система пор, заполненных жидким электролитом, и связанная система твёрдых частиц. Все твёрдые частицы могут быть изготовлены из одного и того же материала, а могут быть и разными. Например, часто пористый слой состоит из частиц активного материала, участвующего в токообразующем процессе, и из частиц с высокой электронной проводимостью (так называемая электропроводная добавка). Важно то, что вся совокупность твёрдых частиц в данном случае имеет электронную проводимость, а жидкий электролит обладает ионной

проводимостью. Токообразующая реакция протекает внутри поры на границе твёрдой частицы электрода с электролитом; на рис. 4.9 такие места обозначены крупными точками. К каждой такой точке подходят ионы из электролита за счёт протекания ионного тока. Также к каждой точке подходят электроны за счёт электронного тока по твёрдой фазе. В электролите имеют место омические падения потенциала, а также концентрационная поляризация из-за замедленного диффузионного подвода реагентов и отвода продуктов реакции. Таким образом, потенциал в каждой точке, где протекает электрохимическая реакция, отличается от потенциала на фронтальной плоскости электрода. Различие в потенциалах приводит к различию в истинной плотности тока: локальная плотность тока уменьшается с глубиной пористого электрода. Закономерности распределения тока по глубине пористых электродов довольно сложны, но их физический смысл понятен.

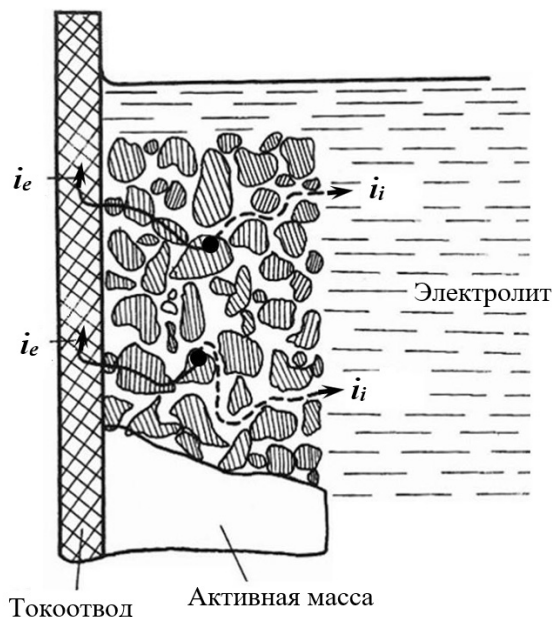


Рис. 4.9. Схема распределения электронного (i_e) и ионного (i_i) тока в пористом электроде

Из самых общих соображений ясно, что и омическая, и концентрационная поляризация увеличиваются с ростом плотности тока (см. рис. 4.6). С ростом плотности тока увеличивается также и неравномерность распределения процесса по толщине активной массы пористого электрода. Количественно эта неравномерность, т.е. затухание локальной плотности тока по глубине, определяется соотношением эффективных сопротивлений отдельных стадий процесса: чем меньше $d\eta_{\text{акт.}}/di$ и чем больше $d\eta_{\text{дифф.}}/di$ и $d\eta_{\text{ом.}}/di$, тем сильнее сказывается неравномерность распределения. Для процессов с сильно замедленной стадией переноса заряда (большие значения $d\eta_{\text{акт.}}/di$) распределение процесса по глубине электрода будет равномерно. Равномерность распределения процесса в пористом электроде характеризуют *коэффициентом эффективности* h , равным отношению реальной плотности тока в пористом электроде i к произведению плотности тока на гладком электроде, работающем в тех же условиях i_0 , на фактор шероховатости σ : $h = i/i_{\text{макс.}} = i/(i_0\sigma)$.

Обобщённая картина работы пористого электрода с фактором шероховатости σ в широком диапазоне нагрузок показана на рис. 4.10.

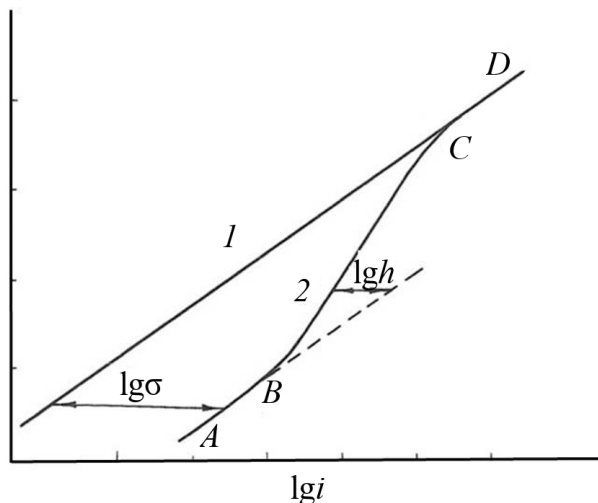
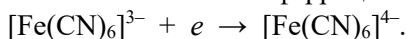


Рис. 4.10. Поляризационные кривые на гладком (1) и пористом (2) электродах

Поляризационная кривая на гладком электроде описывается полулогарифмическим уравнением (по причинам, подробно описанным в гл. 4.10). В области малых нагрузок коэффициент эффективности $h = 1$ и плотности тока на пористом электроде больше, чем на гладком в σ раз (поляризационная кривая на пористом электроде смещена от кривой на гладком электроде на $\lg \sigma$, внутрикинетический режим, участок *AB*). По мере увеличения тока неравномерность распределения процесса по глубине возрастает (фактор h уменьшается), и поляризационная кривая на пористом электроде приближается к кривой на гладком электроде (внутриомический или внутридиффузионный режим, участок *BC*). При дальнейшем увеличении тока процесс вытесняется на внешнюю поверхность (внешнекинетический режим, отрезок *CD*).

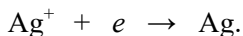
4.5. Простые и сложные реакции

Наиболее простые электрохимические реакции – это одностадийные процессы с участием одного электрона. Примером такой реакции может быть восстановление иона феррицианида (3.18г):



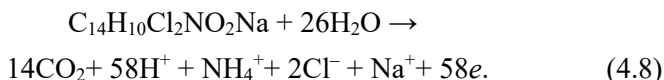
Выражение «одностадийный» в данном случае не следует понимать буквально. При проведении процесса (4.8) в растворах с достаточно высокой концентрацией при малых токах поляризация, связанная с подводом исходного феррицианида и отводом продукта – ферроцианида, может считаться пренебрежимо малой. Кинетика этого процесса определяется исключительно скоростью переноса электрона.

Относительно простыми процессами можно считать одноэлектронные реакции восстановления ионов металлов, например, реакцию 3.18б:



Однако при электроосаждении серебра непосредственно за стадией разряда (переноса электрона и образования нейтрального атома) следуют стадии образования и роста кристаллов, что делает общий процесс более сложным.

Гораздо чаще приходится иметь дело с многостадийными многоэлектронными процессами, механизм которых очень сложен. Например, практически важный процесс анодного окисления лекарственного препарата диклофенак натрия описывается суммарным уравнением



Описать детально механизм этого процесса довольно сложно.

В главе 4.1 уже указывалось, что в цепочке последовательных стадий электрохимического процесса могут быть предшествующая или последующая стадии чисто химической природы. Химическая реакция может протекать как на поверхности электрода (*гетерогенная реакция*), так и в приэлектродных областях объёма раствора (*гомогенная реакция*). В качестве примера предшествующей химической реакции часто приводят процесс выделения водорода из кислых растворов, содержащих некоторое количество пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Предшествующая химическая реакция состоит в протонировании пиридина



Образующийся катион $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ восстанавливается на катоде с образованием адсорбированной частицы $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, которая затем рекомбинирует с выделением водорода и регенерацией пиридина



Цепочка процессов (4.9)–(4.11) протекает быстрее, чем непосредственное восстановление ионов H^+ с образованием водорода, т.е. пиридин в этом случае играет роль катализатора.

Примером процесса с последующей химической стадией может служить выделение водорода, когда при разряде ионов H^+ образуются адсорбированные атомы водорода, которые далее рекомбинируют в молекулу водорода. Этот процесс будет подробнее рассмотрен позже.

В многоэлектронных электродных процессах возможно чередование стадий переноса заряда и химических стадий. Например, при катодном восстановлении кислорода до пероксида водорода H_2O_2 на ртутном электроде сначала происходит присоединение первого электрона с образованием анион-радикала O_2^- :



Затем следует химическая реакция протонирования с образованием частицы HO_2 :



После этого частица HO_2 присоединяет второй электрон:



Наконец, химическая реакция протонирования завершает процесс образования пероксида водорода:



Стадии (4.12a) и (4.12в) – электрохимические, обычно их обозначают латинской буквой Е; стадии (4.12б) и (4.12г) – чисто химические, их обозначают буквой С. Весь механизм (4.12a)–(4.12г) обозначают как ЕСЕС.

Если предшествующая или последующая химическая стадия протекает намного медленнее, чем стадия разряда, то равновесие стадии переноса заряда практически не нарушается, и потенциал электрода определяется уравнением Нернста (3.11в).

Протекание химической реакции приводит к изменению поверхностных или приповерхностных концентраций окисленной или восстановленной формы потенциалопределяющих веществ Ох или Red и, следовательно, к изменению потенциала, т.е. к поляризации электрода.

Для катодных процессов поляризация связана или с недостатком вещества Ох (медленная предшествующая реакция), или с избытком вещества Red (медленная последующая реакция) по сравнению с равновесными концентрациями этих веществ. Для аналогичных анодных процессов перенапряжение обусловлено избытком Ох или недостатком Red.

Наиболее изученными многостадийными многоэлектронными процессами являются катодные процессы выделения водорода и ионизации кислорода. Кинетика выделения водорода была первым процессом, на примере которого было сформулировано кинетическое уравнение, аналитически описывающее поляризационную кривую для случая, не связанного с транспортными затруднениями. Кинетику выделения водорода на различных металлах изучал немецкий физико-химик Ю. Тафель (Julius Tafel, рис. 4.11).



Рис. 4.11. Ю. Тафель (1862–1918)

Выполнив многочисленные измерения зависимости скорости выделения водорода на различных металлах от потенциала, он в 1905 г. опубликовал известное уравнение, ставшее главным уравнением электрохимической кинетики и носящее его имя (*уравнение Тафеля*):

$$\eta = a + b \lg i, \quad (4.13)$$

где η – перенапряжение; i – плотность тока; a и b – эмпирические константы.

Более подробно уравнение Тафеля обсуждается в гл. 4.10, а здесь рассмотрим предложенный Тафелем механизм выделения водорода, хорошо согласующийся с уравнением (4.13). По представлению Тафеля двухэлектронный процесс



протекает в две последовательные стадии. Вначале мгновенно происходит разряд ионов H^+ с образованием адсорбированных атомов водорода



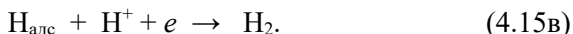
Эта реакция получила впоследствии название «*реакция Фольмера*».

Адсорбированные атомы водорода рекомбинируют с конечной скоростью с образованием молекул (последовательная химическая стадия, «*реакция Тафеля*»).



Стадия (4.15б) является лимитирующей, а потенциал электрода определяется уравнением Нернста с учётом активности адсорбированных атомов водорода.

Позже было установлено, что адсорбированные атомы водорода могут удаляться с поверхности не только путём химической рекомбинации, но и путём электрохимической десорбции по уравнению



Уравнение (4.15в) получило название «*реакция Гейровского*». При протекании тока поверхностная концентрация, а следовательно, и активность адсорбированных атомов изменяется, что приводит к смещению потенциала, т.е. к возникновению перенапряжения.

Активность адсорбированных атомов можно характеризовать степенью заполнения θ_{H} .

В соответствии с законом действующих масс плотность тока процесса (4.15б) выражается соотношением

$$i = kc^2 = k(\theta_{\text{H}}^i)^2, \quad (4.16)$$

где θ_{H}^i – степень заполнения при плотности тока i ; k – константа скорости.

Логарифмирование (4.16) даёт

$$\ln i = \ln k + 2 \ln \theta_{\text{H}}^i \quad \text{и} \quad \ln \theta_{\text{H}}^i = 1/2 \ln i - 1/2 \ln k. \quad (4.17)$$

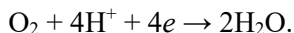
В то же время, перенапряжение в соответствии с уравнением Нернста определяется выражением

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\theta_{\text{H}}^i}{\theta_{\text{H}}^0} \right) = \frac{2,3RT}{2F} \lg i - \frac{2,3RT}{2F} \lg k - \frac{2,3RT}{F} \lg \theta_{\text{H}}^0, \quad (4.18)$$

где θ_{H}^0 – степень заполнения в отсутствии тока.

Сопоставление (4.18) и (4.13) показывает их идентичность при условии $(2,3RT/2F) \lg k + (2,3RT/F) \lg \theta_{\text{H}}^0 \equiv -a$ и $(2,3RT/2F) \equiv b$. Как видно, константа b должна быть близка к 30 мВ, что подтверждается для выделения водорода на платине и других платиновых металлах.

Суммарный процесс восстановления кислорода в кислом растворе соответствует уравнению (3.36а)



Ясно, что этот процесс многостадийный. На многих металлах при восстановлении кислорода в качестве промежуточного продукта образуется пероксид водорода, поэтому суммарный процесс часто представляют как последовательность двух процессов:



Пероксид водорода – вещество довольно нестабильное, и он может не только восстанавливаться электрохимическим путем по реакции (4.19б), но и разлагаться каталитически под действием материала электрода с выделением кислорода:



При образовании пероксида водорода по реакции (4.19а) связь О–О в исходной молекуле кислорода не разрывается и сохраняется в молекуле H_2O_2 .

Вполне возможна, однако, адсорбция молекулы кислорода с разрывом связи О–О и образованием адсорбированных атомов, которые затем катодно восстанавливаются:



Стадии (4.19) и (4.21) могут протекать параллельно, а все двухэлектронные стадии на самом деле состоят из последовательности нескольких одноэлектронных стадий.

Кроме того, на многих металлах реакция восстановления кислорода протекает в условиях образования адсорбционных или фазовых оксидных слоев, свойства которых зависят от потенциала, предварительной подготовки поверхности электрода и других факторов.

Всё это усложняет картину восстановления кислорода.

С определённым приближением процесс восстановления кислорода может быть выражен упрощённой схемой, представленной на рис. 4.12.

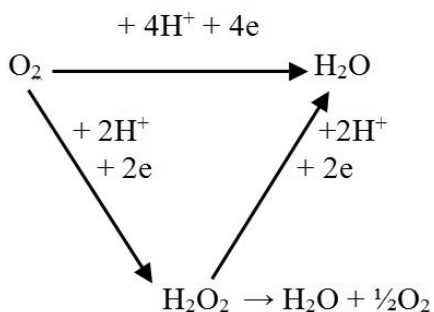


Рис. 4.12. Схема восстановления кислорода

4.6. Диффузионная кинетика. Стационарная диффузия

Реагирующее вещество в условиях электрохимической реакции может переноситься по трем механизмам. **Первый механизм** – это *молекулярная диффузия*, т.е. перемещение частиц вещества под действием градиента концентрации. Пока через электрохимическую ячейку не протекает ток, можно считать, что концентрация реагирующего вещества во всех точках электролита одинакова. При прохождении тока через границу электрод/раствор концентрация реагирующих веществ у поверхности падает (за счёт расходования на фарадеевский процесс), а концентрация продуктов реакции возрастает. 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 электрода (например, при образовании амальгамы в ходе разряда ионов Cd^{2+} на ртутном электроде). При протекании фарадеевского процесса концентрационные изменения около поверхности электрода возникают всегда, поэтому молекулярная диффузия наблюдается во всех без исключения электродных процессах, тогда как другие механизмы массопереноса могут накладываться на процесс диффузии или отсутствовать вовсе.

Раздел электрохимической кинетики, в котором рассматриваются закономерности стадии массопереноса, называют **диффузионной кинетикой**.

Область электролита, прилегающая к электроду, в которой развивается градиент концентрации раствора, но сохраняется условие электронейтральности, называется **диффузионным слоем**. Следует отличать этот диффузионный слой от диффузного слоя (диффузной части двойного электрического слоя), о котором шла речь в гл. 3.16. Обычно толщина диффузионного слоя более чем на порядок превышает толщину диффузной части двойного электрического слоя.

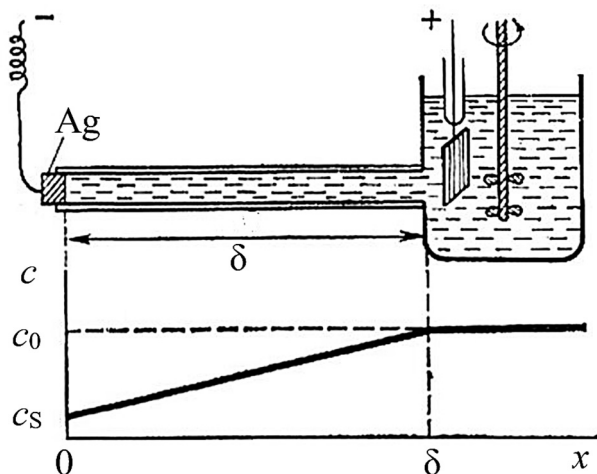
Второй механизм массопереноса – **миграция**, т.е. перемещение заряженных частиц под действием электрического поля. В разделе 2 миграция рассматривалась как механизм переноса заряда, без указания на то, что при этом переносятся и материальные частицы. Если в электролите присутствуют только ионы, участвующие в электродном процессе, то миграция вносит такой же вклад в массоперенос, как и диффузия. Если в электролите есть избыток индифферентного электролита, то миграционным массопереносом можно пренебречь.

Наконец, **третий механизм** массопереноса – это **конвекция**, т.е. перенос потоком движущейся жидкости. В земных условиях всегда существует естественная конвекция, вызванная различием плотности раствора в разных точках объёма электролита, что обычно связано с различием концентрации. Причиной естественной конвекции может быть также выделение газообразных продуктов электродной реакции. Естественная конвекция не поддаётся регулированию. Искусственную (регулируемую) конвекцию создают или перемешиванием электролита с использованием различных мешалок, или вращением самого рабочего электрода. Перемешивание электролита приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя и к ускорению диффузионного переноса.

Конечная скорость диффузии и возникновение градиента концентрации приводят к тому, что приповерхностная концентрация реагирующего вещества оказывается отличной от концентрации в

объёме раствора, что в соответствии с уравнением Нернста приводит к смещению равновесного потенциала, т.е. к возникновению концентрационной поляризации.

Для вывода соотношения между плотностью тока и концентрационной поляризацией полезно рассмотреть эксперимент в ячейке, изображённой на рис. 4.13.



**Рис. 4.13. Схема эксперимента
для вывода уравнений концентрационной поляризации
(внизу – распределение концентрации)**

Ячейка имеет относительно большое отделение с мешалкой и горизонтальный цилиндрический отросток длиной δ . Диаметр этого отростка настолько мал, что конвекцией в нём можно пренебречь. Слева отросток заглушен серебряным электродом – катодом, другой серебряный электрод – анод – расположен в большом отделении. В ячейку залит раствор нитрата серебра (AgNO_3) с большим избытком нитрата калия (KNO_3). Избыток нитрата калия элиминирует миграционный перенос ионов серебра. Размешивание раствора в большом отделении выравнивает концентрацию ионов серебра c_0 по всему объёму этого отделения. В отсутствие тока концентрация ионов серебра по всей длине отростка остается постоянной и равной c_0 , как показано на графике.

При включении тока начинается анодное растворение серебра в большом отделении и катодное осаждение серебра на электроде в отростке. Концентрация ионов серебра около электрода в отростке уменьшается, создаётся градиент концентрации и начинается диффузионный поток ионов серебра по длине отростка.

Скорость диффузионного потока определяется *первым законом Фика* (Adolf Eugen Fick, рис. 4.14), который является постулатом, основанном на опыте и выводах термодинамики необратимых процессов о пропорциональности между движущей силой (в данном случае градиентом концентрации) и скоростью (в данном случае скоростью диффузионного переноса).



Рис. 4.14. А. Фик
(1829–1901)

В сочетании с законами Фарадея *первый закон Фика* имеет вид

$$i = FD(dc/dx), \quad (4.22)$$

где i – плотность тока восстановления серебра; D и c – коэффициент диффузии и концентрация ионов серебра; x – координата вдоль цилиндрического отростка, число электронов равно 1.

Очевидно, что изменение концентрации ионов серебра по длине цилиндрического отростка линейно (как на графике на рис. 4.13), так что градиент концентрации можно заменить на отношение $(c_0 - c_s)/\delta$, где c_s – концентрация ионов серебра около поверхности электрода.

В отсутствие тока потенциал электрода определяется выражением

$$E^p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_0. \quad (4.23a)$$

Потенциал под током определяется выражением

$$E^i = E^0 + \frac{RT}{F} \ln c_s. \quad (4.23b)$$

Концентрационная поляризация

$$\eta = \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad (4.23в)$$

Уравнение для плотности тока можно записать в виде

$$i = \frac{FD(c_0 - c_s)}{\delta}. \quad (4.24а)$$

Чем больше ток, тем меньше приповерхностная концентрация c_s . При некотором токе c_s становится равной нулю и дальше уменьшаться не может. Соответственно, ток при $c_s = 0$ называется **предельным током** (i_1)

$$i_1 = \frac{FDc_0}{\delta}. \quad (4.24б)$$

Из сопоставления (4.24а) и (4.24б) следует

$$\frac{i}{i_1} = \frac{(c_0 - c_s)}{c_0} = 1 - \frac{c_s}{c_0} \quad \text{и} \quad \frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{i}{i_1}. \quad (4.25)$$

Отсюда

$$\eta = \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (4.26)$$

График уравнения (4.26) показан на рис. 4.15.

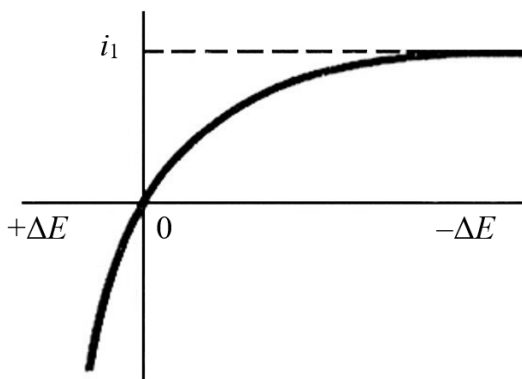


Рис. 4.15. Зависимость плотности тока от концентрационной поляризации

Скорость катодного процесса ограничена значением плотности предельного тока.

При обращении тока, когда анодом становится электрод в цилиндрическом отростке и $c_s > c_0$, значение c_s ограничено растворимостью нитрата серебра.

Уравнение (4.26) можно переписать относительно плотности тока:

$$i = i_1 \left(1 - e^{\frac{F\Delta E}{RT}} \right). \quad (4.27)$$

Из уравнения (4.27) следуют предельные случаи: при $-\Delta E \rightarrow \infty$ $i/i_1 \rightarrow 1$, а при $\Delta E \rightarrow 0$ $i/i_1 \rightarrow -F\Delta E/(RT)$.

При малых значениях ΔE (при малых отклонениях от равновесия) $i \approx i_1 F\Delta E/(RT)$.

Все уравнения (4.22)–(4.27) выведены для случая одноэлектронного процесса (для одновалентного иона Ag^+). В общем случае, когда число электронов $n \neq 1$, в этих уравнениях вместо F следует писать nF .

Представляет интерес случай, когда ионы металла восстанавливаются на ртутном электроде с образованием амальгамы. Схема такого эксперимента показана на рис. 4.16.

Ячейка состоит из двух относительно больших отделений, сообщающихся горизонтальной трубкой малого диаметра, исключающего конвекцию внутри трубки.

Правое отделение заполнено раствором хлорида цинка ZnCl_2 с большим избытком хлорида калия KCl , и в нём находится цинковый электрод. Левое отделение заполнено разбавленной амальгамой цинка.

Оба отделения снабжены мешалками, гарантирующими равномерное распределение концентраций раствора и амальгамы. Граница между амальгамой и раствором находится примерно по середине трубки, так что диффузионная область для раствора имеет длину δ^O , а для амальгамы – δ^R .

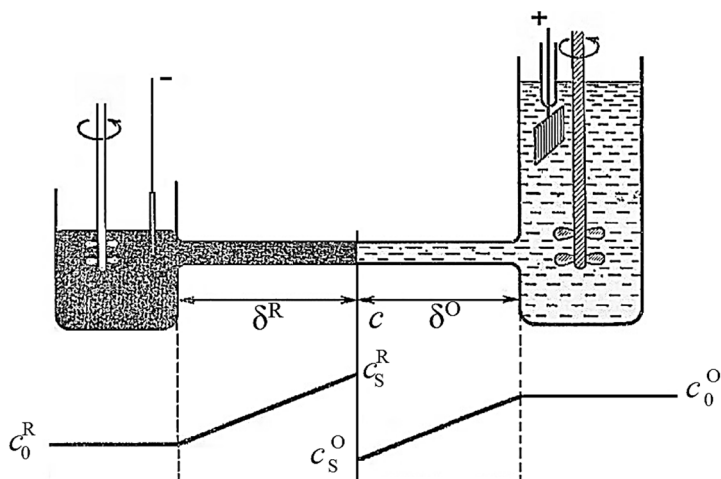


Рис. 4.16. Схема ячейки для восстановления металла на ртутном электроде и распределение концентраций ионов в растворе и атомов в амальгаме

При включении тока такой полярности, как показано на рис. 4.16 (цинковый электрод является анодом, а амальгама цинка – катодом), происходит растворение цинка на цинковом аноде, перенос ионов Zn^{2+} по трубке, их восстановление с увеличением локальной концентрации амальгамы и дальнейший диффузионный перенос растворённых атомов цинка в левое отделение. Распределение концентраций ионов цинка (окисленной формы) и атомов цинка (восстановленной формы) можно считать линейным, соответственно от c_0^O до c_S^O и от c_S^R до c_0^R .

Так как в соответствии с уравнением Нернста потенциал электрода определяется активностями как окисленной, так и восстановленной формы, то уравнение для концентрационной поляризации в данном случае имеет вид

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_1^O - i}{i_1^R + i} \right), \quad (4.28)$$

где потенциал полуволны

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^R}{a^O}. \quad (4.29)$$

Здесь не приводим подробности вывода уравнения (4.28), он подобен выводу уравнения (4.23в).

Поляризационные кривые, соответствующие процессам образования и растворения амальгам, схематично показаны на рис. 4.17.

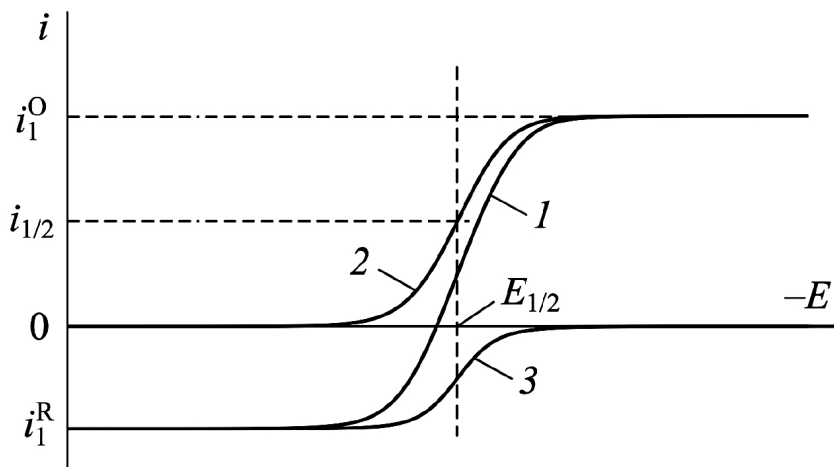


Рис. 4.17. Поляризационные кривые разряда ионов металла на соответствующей амальгаме (1), разряда ионов металла на чистой ртути (2), анодного растворения амальгамы в растворе фонового электролита (3)

Уравнения (4.28), (4.29) и характер поляризационных кривых, как на рис. 4.17, справедливы также для систем с инертным электродом в растворе, содержащем редокс-систему, например смесь ферро- и феррицианида калия.

4.7. Вращающийся дисковый электрод

Из первого закона Фика следует, что для расчётов стационарной диффузионной кинетики необходимо знать градиент концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода, иными словами, необходимо знать толщину диффузионного слоя.

Толщина диффузионного слоя в опытах, описанных в гл. 4.6, задаётся искусственным образом за счёт применения капилляра. Для стабилизации толщины диффузионного слоя на практике можно использовать микропористые диафрагмы или работать с твёрдым электролитом. Более универсальным оказался метод регулирования толщины диффузионного слоя за счёт принудительного размешивания жидкого электролита, то есть переход в режим конвективной диффузии.

В 1904 г. немецкий физик Л. Прандтль (Ludwig Prandtl) высказал идею о том, что на поверхности твёрдого тела в движущейся жидкости имеется некий пограничный слой, в котором жидкость неподвижна (*пограничный слой Прандтля*). Точнее, в пределах этого слоя скорость движения жидкости изменяется от нуля до значения скорости вдали от твёрдого тела. Тогда же В. Нернст предположил, что именно в пределах этого неподвижного слоя происходит диффузия реагирующего вещества. Позже, однако, оказалось, что толщина этого диффузионного слоя не совпадает с толщиной пограничного слоя Прандтля. Точное решение задачи о вычислении толщины диффузионного слоя в условиях конвективной диффузии получил в 1944 г. советский физико-химик В.Г. Левич (рис. 4.18), создав одновременно теорию вращающегося дискового электрода.



Рис. 4.18. В.Г. Левич (1917–1987)

Для лучшего понимания теории Левича уместно рассмотреть схему распределения скоростей и концентраций (рис. 4.19) и схему набегания потока жидкости на пластинку (рис. 4.20).

Из теории Левича следует, что соотношение толщины диффузионного слоя $\delta_{\text{диф}}$ и слоя Прандтля $\delta_{\text{гр}}$ определяется соотношением между коэффициентом диффузии реагирующего вещества D и вязкостью жидкости:

$$\frac{\delta_{\text{диф}}}{\delta_{\text{гр}}} \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3}, \quad (4.30)$$

где ν – кинематическая вязкость; $\nu = \eta/\rho$, где η – динамическая вязкость, ρ – плотность жидкости.

Коэффициент диффузии в водных растворах при комнатной температуре имеет порядок 10^{-5} см²/с, а кинематическая вязкость водных растворов по порядку величины составляет 10^{-2} см²/с. Таким образом, толщина диффузионного слоя примерно в 10 раз меньше, чем толщина пограничного слоя.

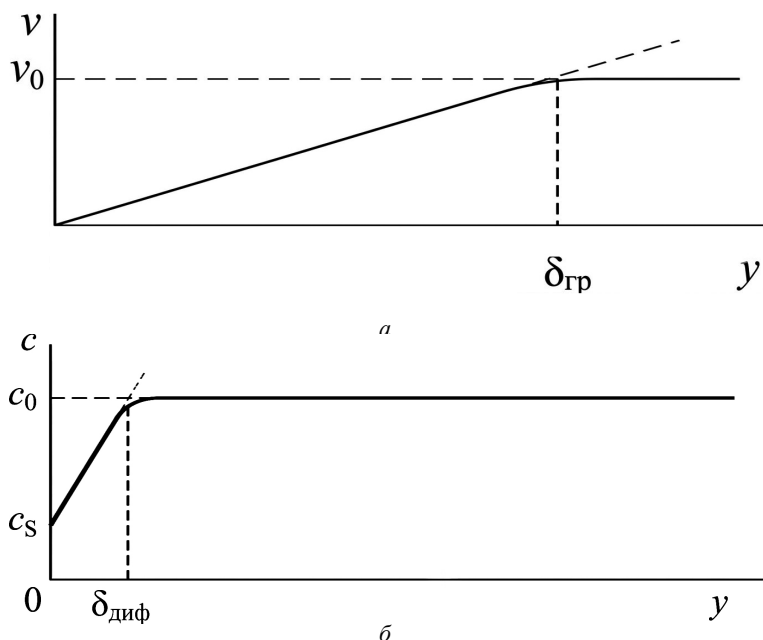


Рис. 4.19. Схема распределения скорости потока по мере отдаления от поверхности электрода (координата y) в пределах слоя Прандтля толщиной $\delta_{гр}$ (а) и распределения концентрации реагирующего вещества в пределах диффузионного слоя толщиной $\delta_{диф}$ (б)

В соответствии с законами гидродинамики толщина граничного слоя зависит от линейной скорости движения жидкости относительно твердого тела v и от кинематической вязкости жидкости ν^{20} , но не является постоянной для всех точек поверхности электрода, а зависит от расстояния рассматриваемой точки от точки

²⁰ При написании следует различать греческую букву ν для вязкости и курсивную латинскую букву v для линейной скорости жидкости.

набегания струи жидкости x . По мере увеличения этого расстояния толщина граничного слоя возрастает по закону

$$\delta_{\text{гр}} = k \sqrt{\frac{vx}{v}}. \quad (4.31)$$

Комбинация уравнений (4.30) и (4.31) даёт распределение толщины диффузионного слоя по координате x :

$$\delta_{\text{диф}} = kD^{1/3} v^{1/6} x^{1/2} v^{-1/2}. \quad (4.32)$$

Графическая зависимость толщины слоя Прандтля и толщины диффузионного слоя от расстояния от точки набегания жидкости на пластину показана на рис. 4.20.

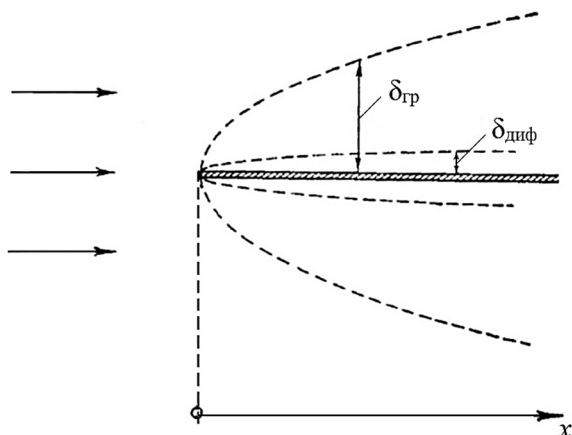


Рис. 4.20. Сравнение профилей слоя Прандтля и диффузионного слоя при набегании жидкости на пластину

Соотношения (4.31) и (4.32) справедливы только для ламинарного потока жидкости около пластины, т.е. для случая, когда **критерий Рейнольдса** Re не превышает некоторого критического значения. При течении около пластины критерий Рейнольдса определяется как

$$Re = vl/v, \quad (4.33)$$

где l – характерная длина пластины), а его критическое значение по разным данным находится в интервале от 10^4 до 10^5 .

Соотношение (4.32) определяет принцип работы вращающегося дискового электрода. Схема такого электрода показана на рис. 4.21.

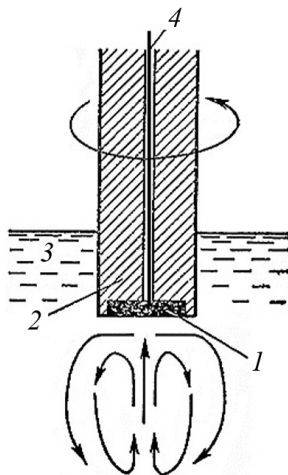


Рис. 4.21. Схема вращающегося дискового электрода

Дисковый электрод (1) из исследуемого материала впрессован в торец стержня (2) из изолирующего материала, обычно тефлона. Стержень погружен в электролит (3) и вращается с помощью электродвигателя, причём ось вращения проходит строго через центр диска и строго перпендикулярна плоскости диска. Скорость вращения регулируется электрически или с помощью механического редуктора. Токоотводом (4) диск соединяется с измерительной аппаратурой.

При вращении диска соприкасающаяся с ним жидкость отбрасывается центробежной силой к его краям. В результате около центра диска создается разрежение, и струя жидкости направляется из объема раствора к центру диска. Таким образом, центр диска становится точкой набегания, а жидкость движется по направлениям, показанным на рис. 4.21 стрелками. Около поверхности диска жидкость движется по радиусу (координата x) и её линейная скорость возрастает пропорционально этой координате. Таким

образом, в соответствии с выражением (4.31) толщина слоя Прандтля оказывается одинаковой на всей поверхности диска. Соответственно, толщина диффузионного слоя также оказывается одинаковой (уравнение (4.32)), т.е. вращающийся дисковый электрод является равнодоступным.

Линейная скорость v пропорциональна угловой скорости вращения ω :

$$v = \omega x \quad (4.34)$$

(в свою очередь, угловая скорость ω связана с числом оборотов f простым соотношением $\omega = 2\pi f$). Следовательно, выражение (4.32) преобразуется в

$$\delta_{\text{диф}} = kD^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (4.35)$$

С учётом уравнения (4.24а) для процессов с любым значением числа электронов n для плотности тока на вращающемся дисковом электроде можно записать

$$i = 0,62 nFD^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} (c_0 - c_s). \quad (4.36a)$$

Коэффициент 0,62, вычисленный В.Г. Левичем, соответствует размерностям: i – А/м², D и v – м²/с, c_0 и c_s – моль/м³.

При большой поляризации, когда $c_s \rightarrow 0$, получается уравнение для предельного тока i_l :

$$i_l = 0,62 nFD^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} c_0. \quad (4.36б)$$

Уравнение (4.36б) многократно проверялось экспериментально и было подтверждено с высокой точностью. Для примера на рис. 4.22 приведены сравнения экспериментальных значений предельного тока восстановления кислорода, растворённого в 0,05 М растворе соляной кислоты, полученных на дисковом электроде при разных числах оборотов электрода, со значениями, вычисленными по уравнению (4.36б).

Применимость уравнения (4.36б) ограничена определенным интервалом скоростей вращения. При $\omega \rightarrow 0$ плотность тока по этому уравнению должна быть бесконечно малой. На самом деле, при малых скоростях вращения (ориентировочно, менее 60 об/мин) диффузия определяется естественной конвекцией, и ток даже на неподвижном электроде отличен от нуля. При слишком больших

скоростях вращения (ориентировочно, больше 5000 об/мин) ламинарный режим течения жидкости переходит в турбулентный, и токи оказываются больше, чем вычисленные по уравнению (4.366).

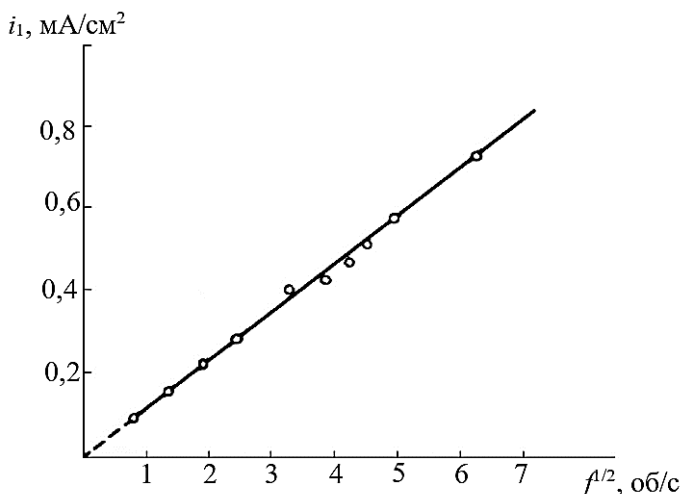


Рис. 4.22. Зависимость предельного диффузионного тока восстановления кислорода от числа оборотов вращающегося дискового электрода
(точки – эксперимент, прямая – вычислено по уравнению (4.366))

Измерения на вращающихся дисковых электродах очень популярны и позволяют получить разнообразную информацию. Линейная зависимость предельного тока на вращающемся дисковом электроде от концентрации широко используется в аналитической химии. При измерениях на вращающемся дисковом электроде можно определить число электронов n , участвующих в электродном процессе, что особенно важно при установлении механизма электродных реакций с участием органических веществ. При определении n обычно сравнивают предельные диффузионные токи для исследуемого вещества и для какого-либо другого вещества, близкого по строению, механизм электровосстановления или электроокисления которого известен. Некоторые различия в коэффициентах диффузии при этом не имеют значения, так как n по физическому

смыслу имеет только целочисленные значения. Если величина n известна, то уравнение (4.366) используется для точного расчета коэффициента диффузии реагирующего вещества.

Если при изучении кинетики какого-либо электродного процесса выполняется уравнение (4.366), то это позволяет сделать однозначный вывод о диффузионной природе лимитирующей стадии. В противном случае можно говорить о смешанной кинетике.

Интересным вариантом вращающегося дискового электрода является вращающийся дисковый электрод с кольцом, разработанный специально для исследования электродных процессов, в которых образуются нестойкие продукты. Наиболее впечатляющие результаты были получены при исследовании механизма восстановления кислорода, когда, как показано в гл. 4.5, возможно промежуточное образование нестойкого пероксида водорода. Схема конструкции дискового электрода с кольцом представлена на рис. 4.23.

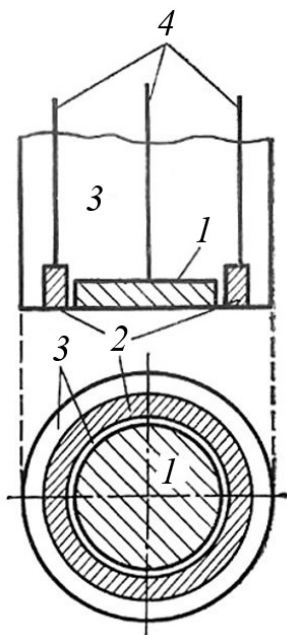


Рис. 4.23. Схема рабочей части вращающегося дискового электрода с кольцом

В верхней части рисунка показан электрод в разрезе, а в нижней части – вид с торца. Диск (1) и концентрическое кольцо из другого материала (2) впрессованы в тефлоновую втулку (3) и вращаются как единое целое. Электрически они разделены, и их токоотводы (4) подсоединяются к независимым измерительным устройствам. В ячейке, куда погружен такой электрод, имеются отдельные вспомогательные электроды и электроды сравнения для дискового и кольцевого электродов. Прокладка между диском и кольцом очень тонкая (толщиной несколько микрон).

Продукты реакции на диске отбрасываются в радиальном направлении и с потоком жидкости проходят под кольцом. На кольце устанавливается потенциал, при котором эти продукты могут восстанавливаться или окисляться (при исследовании восстановления кислорода на кольце устанавливается потенциал, при котором пероксид водорода восстанавливается на предельном токе). Таким образом, через кольцо протекает ток, составляющий некоторую долю от тока на диске, поскольку часть продуктов, образованных на диске, не успевает прореагировать на кольце. Если продукт реакции на диске устойчив и, следовательно, не теряется по дороге к кольцу, то отношение тока на кольце к току на диске называется коэффициентом эффективности, который определяется только геометрией электрода – радиусом диска, внутренним и внешним радиусами кольца. Если продукт реакции на диске неустойчив, то отношение тока на кольце к току на диске будет меньше, чем коэффициент эффективности (тем меньше, чем больше константа нестойкости продукта).

4.8. Нестационарная диффузия. Релаксационные методы (потенциостатический, гальваностатический, потенциодинамический, импедансный)

В производстве электрохимические процессы протекают, как правило, в стационарном (или близком к стационарному) режиме. Длительность таких процессов может составлять часы, сутки, месяцы. В исследовательской практике гораздо большей популярностью пользуются нестационарные процессы, параметры которых изменяются во времени. Часто такие процессы носят характер релаксационных, когда

система за очень короткое время (мгновенно) переводится из одного равновесного или стационарного состояния в другое состояние и затем возвращается к новому стационарному состоянию (*релаксирует*). Изменение параметров во время релаксации позволяют извлечь ценную информацию о механизме и кинетике электродного процесса, даже если скорость его относительно велика. Если нестационарный процесс лимитируется диффузией, то рассматривают случай нестационарной диффузии, закономерности которой описываются вторым законом Фика. **Второй закон Фика** вытекает из первого закона Фика с учётом материального баланса, т.е. закона сохранения вещества. В простейшем случае одномерной плоской полубесконечной диффузии, когда вещество диффундирует из неограниченного объёма электролита к плоскому однородному электроду бесконечных размеров, второй закон Фика имеет простую форму

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2 c}{dx^2} \right), \quad (4.37)$$

где c и D – концентрация и коэффициент диффузии реагирующего вещества; t – время; x – координата, расстояние от поверхности электрода.

Существуют разные нестационарные методы исследования и каждый из этих методов характеризуется своим набором граничных условий, при которых решается уравнение (4.37). Решение этого уравнения даёт распределение концентрации реагирующего вещества в пространстве и времени, что позволяет рассчитать изменение тока и потенциала во времени. Здесь будут кратко рассмотрены только потенциостатический, гальваностатический, потенциодинамический и импедансный методы электрохимического исследования.

В **потенциостатическом методе** потенциал электрода в момент $t = 0$ скачком изменяется до такого значения, которое соответствует предельному диффузионному току, т.е. приповерхностной концентрации, равной нулю. Сразу же начинается диффузия реагирующих частиц к электроду, и при любом значении координаты x концентрация начинает изменяться во времени. Набор граничных условий для решения уравнения (4.37) в этом случае имеет вид:

$$c(0, t) = 0; \quad c(\infty, t) = c_0; \quad c(x, 0) = c_0.$$

Для решения уравнения (4.37) используют преобразование Лапласа. Это решение при приведенных выше граничных условиях имеет вид

$$c = c_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2} \sqrt{Dt} \right), \quad (4.38)$$

где $\operatorname{erf}(u)$ – функция ошибок (error function), которая определяется как интеграл с переменным верхним пределом:

$$\operatorname{erf}(u) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-z^2} dz. \quad (4.39)$$

График решения уравнения (4.38) для разных моментов времени, т.е. распределение концентрации в пространстве и времени в потенциостатических условиях, показан на рис. 4.24.

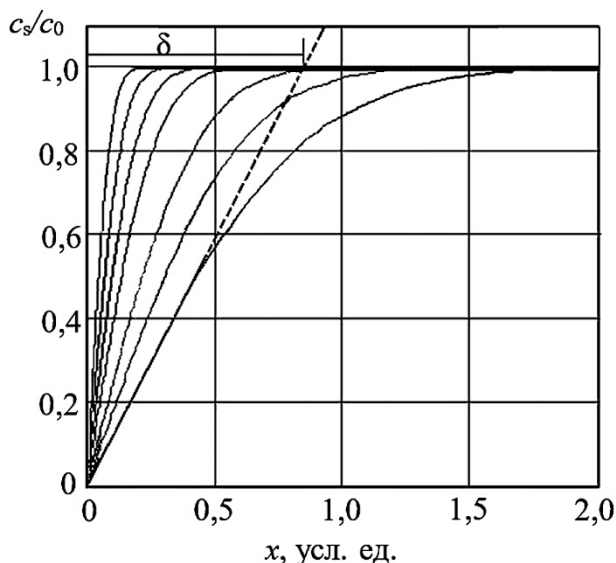


Рис. 4.24. Изменение профиля концентрации во времени в потенциостатических условиях

Ток, протекающий через электрод, зависит от градиента концентрации на поверхности электрода $(dc/dx)_{x=0}$, уравнение (4.22).

Производную $(dc/dx)_{x=0}$, можно найти, продифференцировав уравнение (4.38) по координате:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dc}{du} \frac{du}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}}, \quad (4.40)$$

откуда

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (4.41)$$

С учётом уравнения (4.22) для плотности тока можно записать

$$i = nFD \left(\frac{dc}{dx} \right) = \frac{nFD(c_0 - c_s)}{\delta}. \quad (4.42a)$$

Таким образом, в потенциостатических условиях толщина диффузионного слоя определяется выражением

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}, \quad (4.43)$$

а выражение (4.42a) принимает вид

$$i = \frac{nFD(c_0 - c_s)}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (4.42b)$$

График зависимости плотности тока от времени (*хроноамперограмма*) в соответствии с уравнением (4.42b) схематически показан на рис. 4.25a. Ясно, что такая зависимость линеаризуется в координатах $i, \sqrt{t}$ (рис. 4.25б).

Формально, в соответствии с уравнением (4.42b) ток при бесконечно малом времени должен быть бесконечно большим. В реальности это не так, поскольку сказывается замедленность недиффузионных стадий процесса.

С другой стороны, при очень большом времени ток должен стать бесконечно малым из-за увеличения толщины диффузионного слоя.

На практике, если измерения проводятся в земных условиях, толщина диффузионного слоя будет определяться естественной конвекцией, и ток не упадёт ниже определённого значения.

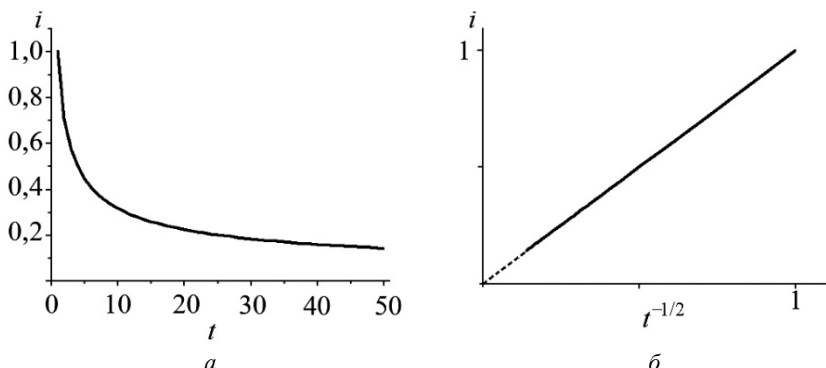


Рис. 4.25. Схематическая зависимость тока от времени (а) и от обратного корня из времени (б) в потенциостатических условиях

Проведение потенциостатических опытов и построение зависимостей, как на рис. 4.25б, позволяет с большой точностью (и за малое время измерений) получить значения коэффициента диффузии или числа электронов n .

В *гальваностатическом методе* в начальный момент времени ток изменяют от одного значения до другого и регистрируют изменение потенциала во времени. Кривые зависимости потенциала от времени называются в этом случае *хронопотенциограммами*, а сам метод часто называют *хронопотенциометрией*. Часто начальное или конечное значение тока равно нулю, т.е. ток в момент $t = 0$ включают или выключают. Хронопотенциограммы в этом случае называют просто *кривыми включения* или *кривыми выключения*.

Для получения распределения концентрации по времени и координате в гальваностатических измерениях необходимо решить уравнение (4.38) со следующими граничными условиями: $dc/dx(x, 0) = 0$; $dc/dx(0, t) = \text{const}$; $dc/dx(\infty, t) = 0$. Второе граничное условие означает постоянство тока во времени. Не вдаваясь в подробности расчётов, сразу приведём результат для распределения концентрации

$$c = c_0 - 2\lambda \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}} + \lambda x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (4.44)$$

где $\lambda \equiv i/(nFD)$; i – плотность тока, а $\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf}(u)$ – дополнительная функция ошибок.

Графическое распределение концентрации по координате и времени для гальваностатических условий показано на рис. 4.26.

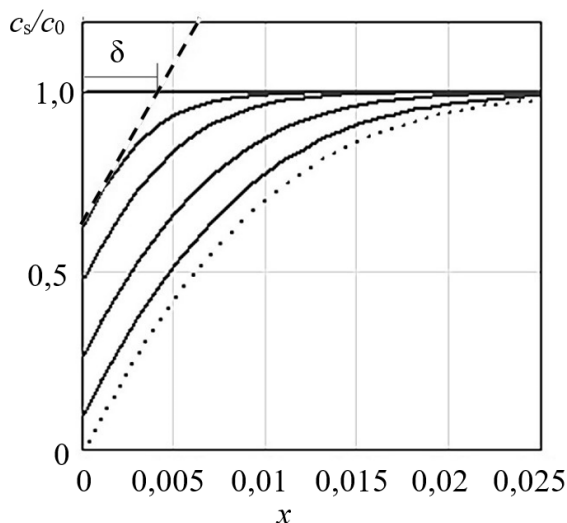


Рис. 4.26. Распределение концентрации диффундирующего вещества в пространстве и времени в гальваностатических условиях
(штриховая прямая – касательная в точке $x = 0$)

Касательная к кривой распределения концентрации отсекает от прямой $c_s/c_0 = 1$ отрезок, имеющий смысл толщины диффузионного слоя, которая во времени изменяется по закону

$$\delta = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} . \quad (4.45)$$

Из подобия треугольников следует, что

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - k \sqrt{t} , \quad (4.46)$$

где $k = 2i/c_0 n F \pi^{1/2} D^{1/2}$.

Концентрационная поляризация в общем виде выражается уравнением (4.23в):

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_0}.$$

При малых временах, когда $k\sqrt{t} \ll 1$ можно воспользоваться приближением $\ln(1 + \alpha) \approx \alpha$. В этом случае

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} k\sqrt{t}. \quad (4.47)$$

Обычно начальные участки хронопотенциограмм строят в координатах «потенциал – корень из времени». Линейность полученных зависимостей свидетельствует о диффузионном характере электродного процесса.

Гальваностатический эксперимент не может продолжаться бесконечно. Как видно, при некотором времени приповерхностная концентрация становится равной нулю (на рис. 4.26 – это пунктирная линия). Это время называется **переходным временем** τ и вычисляется по формуле

$$\tau = \pi D \left(\frac{nFc_0}{2i} \right)^2. \quad (4.48)$$

Зависимость потенциала от времени при гальваностатических измерениях показана на рис. 4.27.

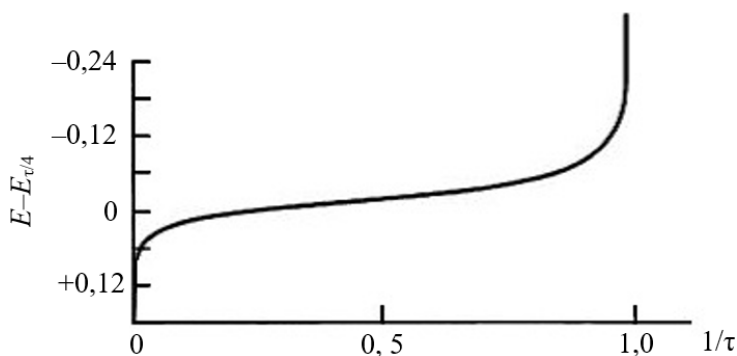


Рис. 4.27. Полная хронопотенциограмма

По оси ординат отложен потенциал относительно потенциала при $t = \tau/4$.

Потенциодинамические измерения обычно проводят в варианте линейной вольтамперометрии, т.е. вольтамперометрии с линейно изменяющимся потенциалом. Потенциал при этом меняется по закону (3.83):

$$E = E_0 + vt$$

с постоянной скоростью развёртки потенциала v . Начальный потенциал развёртки E_0 выбирают таким образом, чтобы при нём не происходили фарадеевские процессы с участием диффундирующего вещества. При сдвиге потенциала, например в отрицательную сторону, на электроде начинается процесс восстановления исходного вещества и начинается рост плотности тока, поскольку снижается приэлектродная концентрация c_s и возрастает градиент концентрации. Одновременно происходит увеличение толщины диффузионного слоя δ , так как фронт диффузии со временем распространяется в сторону объёма раствора. В результате на зависимости плотности тока от времени (или потенциала) появляется максимум. Для получения аналитической зависимости тока от времени (или потенциала) требуется решить уравнение (4.37) с граничными условиями, учитывающими зависимость (3.83). Это решение довольно громоздко и окончательный результат обычно выражают в виде

$$i = nF \sqrt{\frac{nF}{RT}} \sqrt{D} \sqrt{v} c P(u). \quad (4.49a)$$

Уравнение (4.49a) было получено независимо английским учёным Рэндльсом (John Edward Brough Randles) и чешским учёным Шевчиком (Augustin Ševčík). В этом уравнении $P(u)$ – табулированная функция, вид которой показан на рис. 4.28.

При потенциодинамических измерениях характеристической величиной является ток максимума (пика). Как видно из рис. 4.28, максимальное значение функции P составляет 0,4463. Поэтому ток пика i_p вычисляется по формуле

$$i_p = 0,4463 nF \sqrt{\frac{nF}{RT}} \sqrt{D} \sqrt{v} c. \quad (4.49б)$$

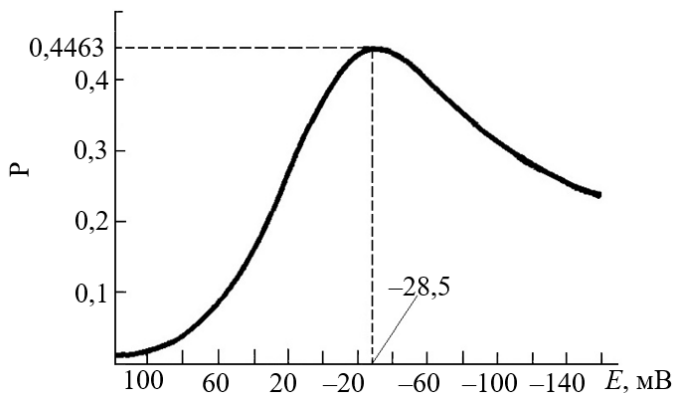


Рис. 4.28. Вид функции i

(потенциал отсчитан от потенциала полуволны соответствующей реакции)

Для температуры 25°C и с учётом численного значения константы Фарадея и универсальной газовой постоянной это выражение сводится к

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} \sqrt{D} \sqrt{v} c. \quad (4.49\text{в})$$

Обычно при потенциодинамических измерениях первым делом проверяют пропорциональность между i_p и $\sqrt{v}$ (зависимость i_p от $\sqrt{v}$ должна быть прямой, проходящей через начало координат). Такая пропорциональность является необходимым, но не достаточным условием применимости уравнения Рэндльса–Шевчика. Форма экспериментальной вольтамперограммы должна быть именно такой, как на рис. 4.28. Если вольтамперограмма относится к простой редокс-реакции, то потенциал пика E_p связан с потенциалом полуволны редокс-системы $E_{1/2}$ соотношением

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 RT/(nF). \quad (4.50)$$

Для одноэлектронного процесса смещение потенциала пика относительно потенциала полуволны составляет $-28,5$ мВ. При чисто диффузионном контроле потенциал пика не зависит от скорости развёртки потенциала, и эта независимость тоже является диагностическим критерием применимости уравнения Рэндльса–Шевчика.

Форму вольтамперограммы можно характеризовать «**потенциалом полупика**» $E_{p/2}$ при котором плотность тока равна половине от i_p

$$E_{p/2} = E_{1/2} - 1,09 RT/(nF). \quad (4.51)$$

Как видно из уравнения (4.49б) измерения тока пика позволяют определить коэффициент диффузии, концентрацию диффундирующего вещества и число электронов, приходящихся на одну диффундирующую частицу. Если в некоторый момент времени $t_{рев}$ изменить направление развертки потенциала на обратное (**реверс**), то на обратной кривой будет проявляться минимум (рис. 4.29).

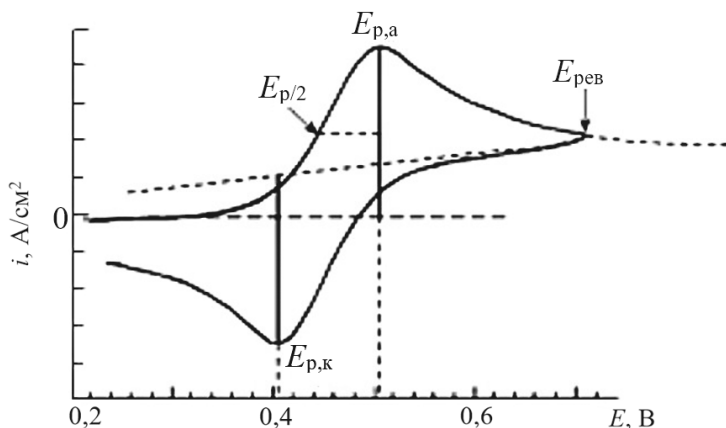


Рис. 4.29. Вольтамперограмма с реверсированием:

$E_{p,a}$ и $E_{p,k}$ – потенциалы анодного и катодного пиков;

$E_{рев}$ – потенциал реверсирования тока

Разница потенциалов анодного и катодного тока в условиях чисто диффузионного контроля слабо зависит от $E_{рев}$ и близка к $2,3 RT/nF$. При многократном реверсировании получают циклические вольтамперограммы.

Всё сказанное выше о потенциодинамическом методе исследования относилось к случаю, когда и исходное вещество, и продукт электродной реакции находятся в растворе. Представляет

интерес также случай, когда продукт этой реакции нерастворим. Типичным примером таких процессов является катодное осаждение металлов на твёрдых электродах. Нерастворимость продукта реакции означает, что его активность равна единице. При добавлении этого условия в качестве граничного при решении уравнения (4.38) получается следующая зависимость тока от потенциала при линейной развёртке:

$$i = \frac{2}{\sqrt{\pi RT}} n \sqrt{nF} \sqrt{F} \sqrt{D} \sqrt{v} c f(u), \quad (4.52)$$

где функция $f(u)$ определяется как

$$f(u) = e^{-u} \int_0^{\sqrt{u}} e^{z^2} dz. \quad (4.53)$$

Вид этой функции показан на рис. 4.30.

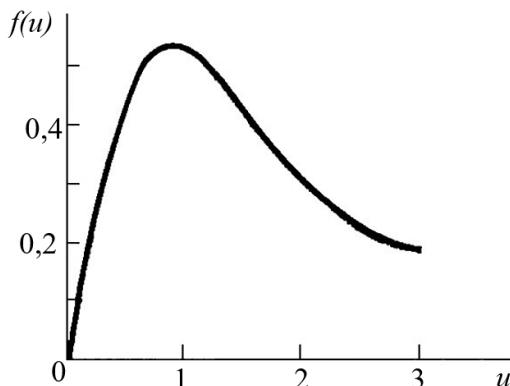


Рис. 4.30. Вид функции $f(u)$ по уравнению (4.53)

Максимум функции равен 0,541. С учётом этого, плотность тока пика для вольтамперограммы процесса с образованием нерастворимого продукта выражается соотношением

$$i_p = \frac{1,082}{\sqrt{\pi RT}} n \sqrt{nF} \sqrt{F} \sqrt{D} \sqrt{v} c, \quad (4.54a)$$

а после подстановки численных значений π , R и F (полагая, что температура равна 25°C):

$$i_p = 3,67 \cdot 10^5 n \sqrt{nF} \sqrt{F} \sqrt{D} \sqrt{v} c. \quad (4.546)$$

В этом случае плотность тока пика также пропорциональна концентрации разряжающегося вещества и корню из скорости развёртки потенциала, но форма функций $P(u)$ и $f(u)$ различна, и это различие особенно заметно, если их сравнивать в относительных координатах, совместив графики в точке пика (рис. 4.31).

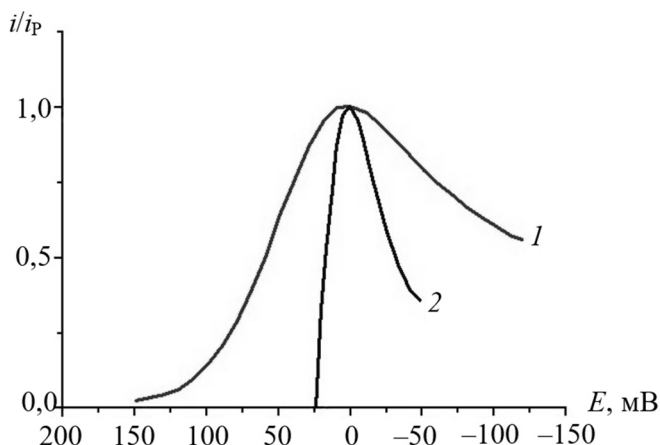


Рис. 4.31. Сравнение графиков функций $P(u)$ (1) и $f(u)$ (2)

В **импедансном методе** исследуемый электрод поляризуют переменным током, то есть потенциал электрода изменяется по закону

$$E = E_0 + V \sin(\omega t). \quad (4.55)$$

Здесь V и ω – амплитуда и угловая частота колебаний потенциала. Как правило, отклонения потенциала от стационарного невелики: $V \ll RT/nF$. Если электродный процесс контролируется диффузией, т.е. стадия переноса заряда бесконечно быстрая, то

потенциал электрода однозначно связан с концентрациями окисленной и восстановленной форм уравнением Нернста. Примем для простоты, что E_0 равен равновесному потенциалу. Тогда периодические изменения потенциала вызовут изменения приповерхностных концентраций окисленной (c_s^{ox}) и восстановленной (c_s^{red}) форм с той же частотой ω .

Соответственно возникнут диффузионные потоки, обусловленные разностью приповерхностных концентраций и средних концентраций в объёме, и периодическое распределение концентраций будет распространяться в объём раствора (так называемая «**концентрационная волна**»).

Периодические колебания градиента концентрации приводят к тому, что плотность тока на электроде также следует синусоидальной функции с той же частотой ω , но с определённым сдвигом по фазе относительно колебаний потенциала.

Решение уравнения второго закона Фика с учётом граничного условия, связанного с периодическим изменением плотности тока (т.е. dc/dx), для приповерхностной концентрации ($x = 0$) имеет вид

$$c_s = c_0 + nF i_m (\omega D)^{-1/2} \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}), \quad (4.56)$$

где i_m – амплитуда колебаний плотности тока. Поскольку колебания c_s синфазны с колебаниями потенциала, сдвиг по фазе между потенциалом и током составляет $\pi/4$ (45°).

Производная от потенциала по плотности тока, или отношение изменения потенциала к изменению плотности тока представляет импеданс, который в данном случае выражается комплексным числом. Решение для такого диффузионного импеданса получил немецкий физик Э. Варбург (Emil Gabriel Warburg, рис. 4.32).



Рис. 4.32. Э. Варбург
(1846–1931)

Уравнение для **импеданса Варбурга** имеет вид

$$Z_w = \frac{W}{\sqrt{\omega}} - \frac{jW}{\sqrt{\omega}}, \quad (4.57)$$

где j – мнимая единица, а W – постоянная Варбурга:

$$W = 0,7 \frac{RT}{n^2 F^2} \left(\frac{1}{c_0^{\text{ox}} \sqrt{D^{\text{ox}}}} \cdot \frac{1}{c_0^{\text{red}} \sqrt{D^{\text{red}}}} \right). \quad (4.58)$$

Действительная и мнимая составляющие импеданса Варбурга как комплексного числа равны: $\text{Re}(Z_w) = -\text{Im}(Z_w)$, что соответствует фазовому сдвигу 45° . Зависимости обеих составляющих от $\omega^{-1/2}$ выражаются прямыми, проходящими через начало координат, наклон которых равен постоянной Варбурга. Из экспериментального значения этого наклона можно сделать вывод о значениях какой-нибудь переменной в уравнении (4.59), если известны значения остальных переменных. В **координатах Найквиста**, т.е. зависимости $\text{Re}(Z_w)$ от $-\text{Im}(Z_w)$ (см. гл. 4.10), импеданс Варбурга выражается прямой, также проходящей через начало координат. Эти закономерности соблюдаются только при выполнении линейной полубесконечной диффузии. Можно считать, что линейная полубесконечная диффузия реализуется в эксперименте, где характерная длина $(D/\omega)^{1/2}$ меньше размеров электрода и ячейки. При измерениях в водных растворах по порядку величин можно считать $D = 10^{-5}$ см. Тогда для частоты переменного тока 100, 1 и 0,01 Гц характерная длина составит примерно 1, 10 и 100 мкм.

Так как фазовый сдвиг импеданса Варбурга не равен ни 0, ни $\pi/2$, этот импеданс нельзя выразить ни активным сопротивлением, ни ёмкостью. По сути, импеданс Варбурга представляет собой элемент с **постоянным сдвигом фаз (CPE, constant phase element)** и может моделироваться трансмиссионной линией (рис. 4.33)

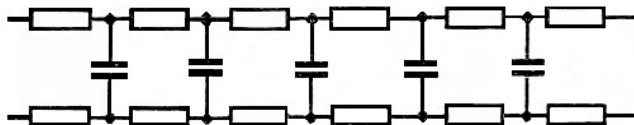


Рис. 4.33. Схема трансмиссионной линии

4.9. Классическая полярография

Полярография представляет собой метод, учитывающий, как стационарную, так и нестационарную диффузию. Этот метод стал наиболее распространённым методом электрохимических исследований и уникальным методом качественного и количественного анализа, не менее важным, чем спектральный анализ.

В 1903 г. чешский физик Б. Кучера (Bohumil Kučera) проводил электрокапиллярные исследования на капающем ртутном электроде, и наблюдал какие-то аномальные максимумы. (Позже выяснилось, что он использовал недостаточно чистые растворы, в которых могли быть следы ионов металлов). Через 15 лет он порекомендовал выяснить природу этих максимумов молодому соотечественнику Я. Гейровскому (Jaroslav Heyrovský, рис. 4.34).



Рис. 4.34. Я. Гейровский (1890–1967)

Гейровский обнаружил, что на капающем ртутном электроде в разных растворах регистрируются хорошо воспроизводимые кривые зависимости тока от потенциала. Он увидел в этом, прежде всего, прекрасную возможность экспресс-анализа растворов. В 1925 г. он сконструировал автоматический прибор – **полярограф** – для записи таких кривых (**полярограмм**). На полярограммах, полученных в растворах неорганических солей, отмечались характерные подъёмы тока (волны), высота которых была пропорциональна концентрации разряжающегося иона, а потенциал полуволны однозначно определялся природой этих ионов. За создание метода полярографии Я. Гейровский в 1959 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

Принципиальная схема полярографической установки показана на рис. 4.35. Бюретка с краном оканчивается капилляром (1), опущенным в раствор. В бюретке находится ртуть, которая при открытом кране вытекает из капилляра в виде периодически отрывающихся капель (2). Диаметр капли составляет 1–2 мм и она отрывается с периодичностью 1 раз в 2–5 с. Скорость вытекания ртути регулируется высотой ртутного столба с помощью системы (3).

Потенциал ртутной капли измеряется с помощью прибора В (высокоомный вольтметр) через капилляр Лuggина (4) относительно электрода сравнения (5). Противозлектродом служит избыток ртути (6) внизу ячейки (так называемая «донная ртуть»). Потенциал капельного электрода задаётся от аккумулятора А с помощью потенциометра П, а ток в цепи рабочего электрода измеряется гальванометром Г.

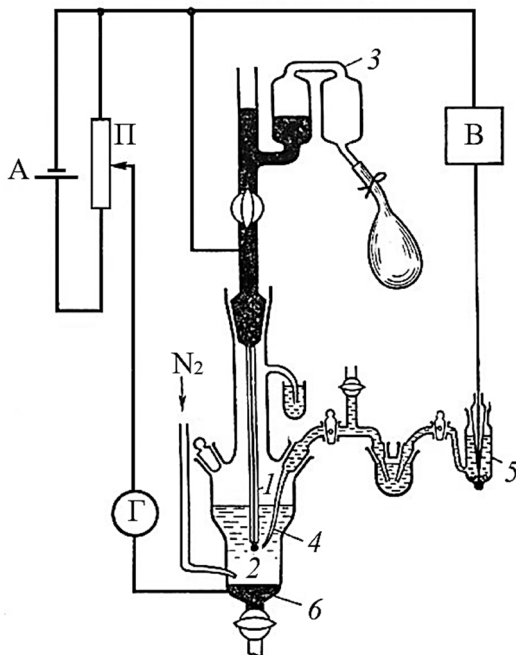


Рис. 4.35. Принципиальная схема полярографической установки

Для расчёта тока, текущего на капельный электрод, когда не реализуются условия плоской (одномерной) диффузии, удобно воспользоваться сферической системой координат, в которой существует только одна координата – расстояние r от центра. В этом случае уравнение второго закона Фика имеет вид

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right). \quad (4.59)$$

Решение этого уравнения для градиента концентрации на поверхности капли, т.е. при условии $r = r_0$, где r_0 – радиус капли, имеет вид

$$\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_0} = c_0 \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right). \quad (4.60)$$

Для предельной плотности тока на сферическую каплю радиусом r_0 , следовательно, можно записать

$$i_1 = nFc_0D \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \quad (4.61)$$

(если ток меньше предельного, то вместо c_0 следует записать $c_0 - c_s$).

Как видно, в отличие от тока к плоскому электроду, ток к сферическому электроду складывается из двух компонент: стационарного

$\left(nFc_0D\frac{1}{r_0}\right)$, т.е. не зависящего от времени, и нестационарного

$\left(\frac{nFc_0D}{\sqrt{\pi Dt}}\right)$. Если время от начала опыта (от отрыва преды-

дущей капли) мало, то стационарный ток мал по сравнению с нестационарным, и его вкладом можно пренебречь.

Для расчёта всего тока на растущую каплю надо умножить плотность тока на площадь её поверхности, которая тоже изменяется во время роста капли. Пусть ртуть вытекает со скоростью m . Тогда к моменту времени t её масса будет равна mt . В то же время, масса капли равна её объёму, умноженному на плотность ртути ρ :

$$mt = (4/3)\pi r_0^3 \rho. \quad (4.62)$$

Отсюда радиус капли

$$r_0 = (3mt/4\pi\rho)^{1/3} \quad (4.63)$$

и площадь её поверхности

$$s = 4\pi(3mt/4\pi\rho)^{2/3}. \quad (4.64)$$

Следовательно, полный ток на растущую каплю равен

$$I = is = \left(\frac{nFD(c_0 - c_s)}{(\pi Dt)^{1/2}}\right) \cdot 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho}\right)^{2/3}. \quad (4.65)$$

Уравнение (4.65) является приближенным не только потому, что при его выводе пренебрегли стационарным током (уравнение (4.61)), но и потому, что не учитывалось влияние роста капли на толщину диффузионного слоя. При росте капли толщина диффузионного слоя должна быть меньше, чем при диффузии к неподвижной сфере, так как поверхность капли движется навстречу фронту диффузии. Как показал ассистент Гейровского Д. Илькович (Dionýz Ilkovič) для учета этого фактора необходимо в уравнение (4.65) ввести дополнительный множитель $7/3 \approx 1,525$. В этом случае уравнение для полного тока на растущую каплю (с учётом плотности ртути $13,534 \text{ г/см}^3$) приобретает вид

$$I = 0,734nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(c_0 - c_s). \quad (4.66)$$

Уравнение (4.66) называется **уравнением Ильковича**.

Как видно, во время роста капли ток возрастает пропорционально $t^{1/6}$, и если измерять ток безинерционным прибором (осциллографом), то график зависимости тока от времени будет иметь вид, как кривая I на рис. 4.36. Если демпфировать колебания тока, то график этой зависимости будет соответствовать кривой 2.

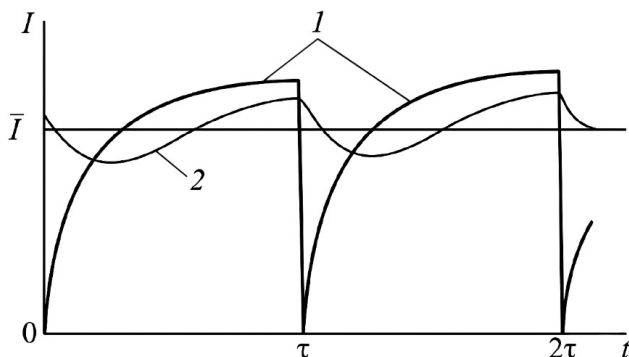


Рис. 4.36. Зависимость тока I от времени t на капельном ртутном электроде с периодом капания τ :

I – при осциллографической регистрации тока;

2 – при регистрации тока прибором с демпфером; $\bar{I}$ – средний ток

Значение среднего тока можно получить, интегрируя уравнение (4.66) по времени:

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} Idt = 0,627nFD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}(c_0 - c_s). \quad (4.67a)$$

При $c_s = 0$ получаем выражение для среднего предельного тока

$$\bar{I}_1 = 0,627nFD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c_0. \quad (4.67б)$$

Если в растворе присутствует редокс-система, то с учётом уравнения Нернста, рассуждая так же, как при выводе уравнения (4.28), можно получить уравнение

$$E^p = E^0 + \frac{D_{\text{ред}}}{D_{\text{ок}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_1 - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_1 - \bar{I}}{\bar{I}} \right). \quad (4.68)$$

Решая уравнение (4.68) относительно тока, можно получить уравнение полярографической волны

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_1}{1 + e^{\frac{nF(E - E_{1/2})}{RT}}}. \quad (4.69)$$

Уравнение (4.69) получило название **уравнения Гейровского–Ильковича**. Графическое выражение идеальной полярографической волны показано на рис. 4.37.

В реальных экспериментах, несмотря на демпфирование прибора, регистрирующего ток, на полярограммах заметны осцилляции, связанные с отрывом капель. Если в растворе присутствует несколько веществ, способных восстанавливаться с достаточно различными потенциалами полуволны, то полярограмма представляет многоступенчатую кривую, каждая из волн которых соответствует отдельному веществу, причём потенциал полуволны зависит от природы восстанавливающегося вещества, что соответствует качественному анализу, а высота волны определяется концентрацией, что соответствует количественному анализу.

Пример многоступенчатой полярограммы приведен на рис. 4.38.

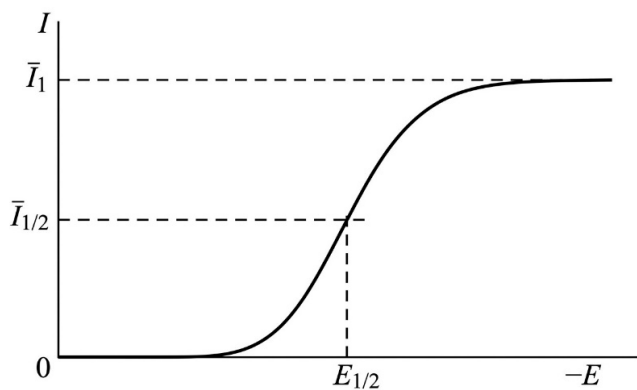


Рис. 4.37. Идеальная полярографическая волна по уравнению (4.69)

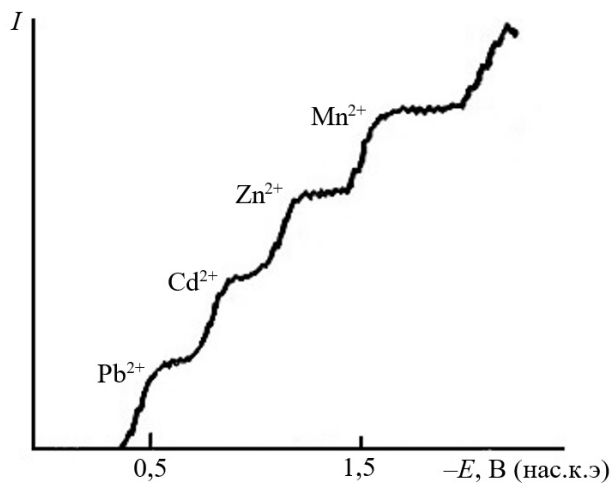


Рис. 4.38. Полярограмма раствора, содержащего по 1 мМ нескольких солей в присутствии 1 М КСl

Метод классической полярографии позволяет проводить качественный и количественный анализ малых объемов довольно разбавленных растворов (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) и широко используется в геологической практике.

Аналитические возможности полярографического метода могут быть расширены при переходе к **дифференциальной полярографии**. В этом случае регистрируют зависимость производной $d\bar{I}/dE$ от потенциала.

Дифференциальная полярограмма имеет максимумы, соответствующие перегибам на обычной полярограмме (что позволяет точно определить значения потенциала полуволны), причём высота этих максимумов пропорциональна концентрации разряжающегося вещества. Пример дифференциальной полярограммы приведен на рис. 4.39.

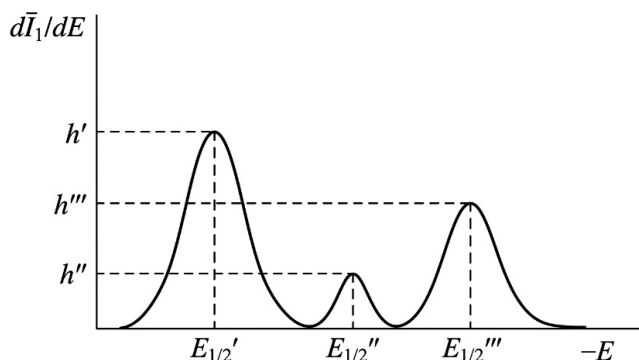


Рис. 4.39. Схема дифференциальной полярограммы при наличии в растворе трёх восстанавливающихся веществ с разной концентрацией

В некоторых случаях на полярограммах наблюдаются повышенные токи в определенных диапазонах потенциалов, причём эти токи могут во много раз превышать средний предельный ток. Такие явления получили название полярографических максимумов. Причиной полярографических максимумов является размешивание раствора, вызванное тангенциальным движением поверхности ртутной капли. Причины, вызывающие такие тангенциальные

движения, могут быть различными, например характер вытекания ртути из капилляра. Струя ртути движется вначале вертикально вниз, а затем загибается (рис. 4.40). Поток электролита при этом направлен от нижнего края капли к её шейке.

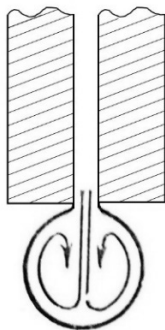


Рис. 4.40. Потоки ртути внутри капли, вызывающие полярографические максимумы

Полярографические максимумы можно устранить, если добавить в раствор органическое вещество, которое хорошо адсорбируется на ртути в широком диапазоне потенциалов.

4.10. Теория замедленного разряда

Очень долгое время считалось, что разные стадии электродного процесса могут протекать с конечной (иногда очень малой) скоростью, но это не относится к стадии передачи электрона к разряжающейся частице, т.е. к стадии разряда. Даже после того, как электрохимическая кинетика благодаря работам Ю. Тафеля приобрела математическую форму (уравнение Тафеля), сохранялось представление о том, что замедленной стадией является не перенос электрона, а какой-то другой процесс. Например, по представлениям М. Леблана (Max Julius Louis Le Blanc) замедленной стадией при восстановлении ионов меди с осаждением металла является их дегидратация. Ю. Тафель сформулировал своё уравнение на основании результатов исследования кинетики выделения водорода и предложил механизм этого процесса с учётом замедленности

стадии рекомбинации (гл. 4.5). Кинетика выделения водорода (процесса, не осложнённого транспортными затруднениями) исследовалась многими авторами в разных условиях и во всех случаях подтверждалась справедливость уравнения Тафеля (рис. 4.41).

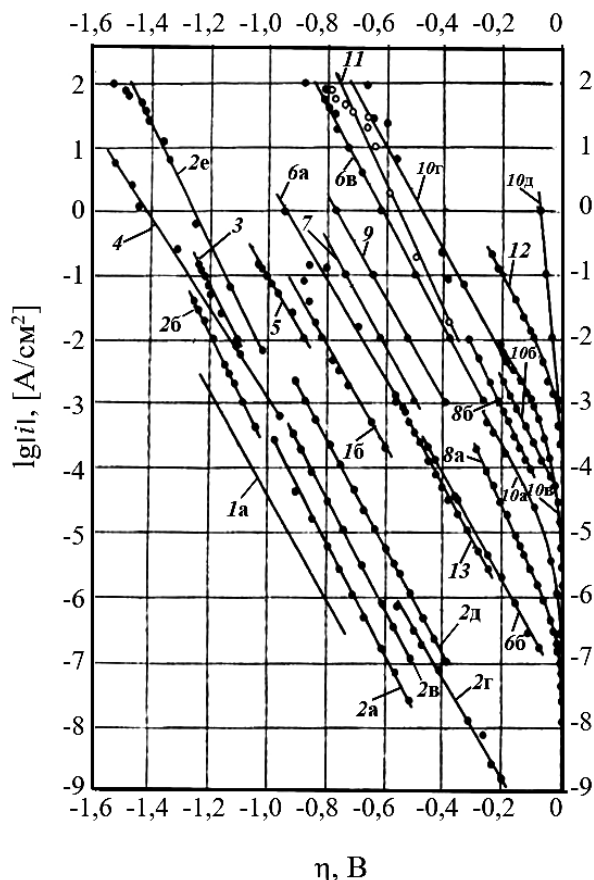


Рис. 4.41. Тафелевские поляризационные кривые выделения водорода на разных металлах по данным разных авторов:

1 – Pb: а – Кабанов, Иофа; б – Глестон; 2 – Hg: а – Левина, Заринский; б – Тафель; в – Боуден, Райдил; г – Боуден, Грю; д – Иофа; е – Бокрис, Азам;
3 – Cd: Тафель; 4 – AgHg: Кабанов; 5 – Bi: Тафель; 6 – Ag: а – Кабанов; б – Боуден, Райдил; в – Бокрис, Азам; 7 – Cu: Хиклинг, Солт; 8 – Ni: а – Бокрис, Поттер; б – Лёгран, Левина; 9 – Fe: Хиклинг, Солт; 10 – Pt: а – Боуден, Райдил; б – Фольмер, Виск; в – Феттер, Отто; г – Кабанов, д – Хиклинг, Солт; 11 – W: Бокрис, Азам;
12 – Rh: Хор, Шульдинер; 13 – C: Эрдей-Груз, Виск

Характерно, что уравнение Тафеля оказывается справедливым в очень широком интервале плотностей тока (по рис. 4.41 в интервале 11 порядков)²¹. В то же время константы уравнения Тафеля для выделения водорода на одном и том же металле по данным разных авторов могут различаться очень заметно, что говорит о большой чувствительности кинетических параметров к экспериментальным условиям, в том числе к состоянию поверхности электрода и к содержанию примесей (даже следов) в растворе. Уравнение Тафеля оказалось справедливым и для других электрохимических реакций. Это обстоятельство заставляет усомниться в справедливости (или, по крайней мере, в универсальности) теоретического истолкования, предложенного самим Тафелем. Действительно, уравнению Тафеля подчиняется кинетика реакций, вообще не связанных с рекомбинацией или каким-либо иным химическим процессом, например кинетика реакции окисления ионов двухвалентного марганца в ионы трёхвалентного марганца.



Рис. 4.42. М. Фольмер
(1885–1965)

Кроме того, как показано в гл. 4.5, константа b уравнения Тафеля для выделения водорода должна быть равна $2,3RT/2F$, т.е. около 30 мВ при комнатной температуре. Однако из рис. 4.41 следует, что в большинстве случаев эта константа близка к 120 мВ.

Идея о том, что перенос электрона может происходить с конечной скоростью, легла в основу теории замедленного разряда, предложенной немецким учёным М. Фольмером (Max Volmer, рис. 4.42) и венгерским учёным Т. Эрдей-Грузом (Tibor Erdey-Grúz).

Теория замедленного разряда основывается на общих положениях химической кинетики, изложенных в гл. 4.1, в частности на справедливости уравнений (4.1)

$$v \equiv \frac{dM}{dt} = k c_1^{v_1} c_2^{v_2}$$

²¹ По-видимому, это самый широкий непрерывный интервал скоростей одной реакции, когда-либо изучавшийся в химии вообще.

и (4.4)

$$k = k_0 e^{\left(\frac{W}{RT}\right)}$$

с учётом законов Фарадея (1.12)

Как указывалось в гл. 4.1, специфическая особенность электрохимической реакции состоит в том, что на скорость процесса влияет потенциал электрода, т.е. гальвани-потенциал на границе металл/раствор. Сдвиг этого потенциала в сторону более отрицательных значений должен ускорять катодный процесс, снижая его энергию активации, а сдвиг в сторону более положительных значений, соответственно, должен ускорять анодный процесс. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз приняли, что энергия активации линейно зависит от изменения потенциала электрода:

$$W = W_0 - \alpha n F \eta \quad (4.70a)$$

для катодного процесса, и

$$W = W_0 - \beta n F \eta \quad (4.70b)$$

для анодного процесса.

Тогда кинетическое уравнение для катодного (прямого) процесса будет иметь вид

$$\vec{i} = n F \vec{k} c_{\text{окс}} e^{\frac{W_0 - \alpha n F \eta}{RT}} = n F \vec{k}_1 c_{\text{окс}} e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}}, \quad (4.71a)$$

а уравнение для анодного (обратного) процесса

$$\vec{i} = n F \vec{k} c_{\text{ред}} e^{\frac{-(W_0 - \beta n F \eta)}{RT}} = n F \vec{k}_1 c_{\text{ред}} e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}}. \quad (4.71b)$$

Здесь $\vec{k}, \vec{k}_1$ – константы скорости прямого, а $\vec{k}, \vec{k}_1$ – константы скорости обратного процессов. Коэффициенты α и β называются **коэффициентами переноса** прямого и обратного процессов соответственно, причём $\alpha + \beta = 1$, так что в уравнении (4.71b) вместо β можно подставлять $(1 - \alpha)$.

При равновесном потенциале (т.е. при $\eta = 0$) скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса, и ток, соответствующий этой скорости, получил удачное название **тока обмена** i_0 :

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0. \quad (4.72)$$

Очевидно, что плотность тока обмена пропорциональна константе скорости и является мерой кинетической обратимости электрохимической реакции: чем больше плотность тока обмена, тем более обратима данная реакция. Справедливо соотношение:

$$i_0 = nF\vec{k}_1 c_{\text{ox}} = nF\vec{k}_1 c_{\text{red}}. \quad (4.73)$$

При отклонении потенциала от равновесного, например, в отрицательную сторону, в системе появляется ток (плотность тока), равный разности токов прямого и обратного процессов:

$$i = \vec{i} - \bar{i} = i_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right). \quad (4.74)$$

При очень больших значениях перенапряжения вычитаемое в уравнении (4.74) становится несравненно меньше уменьшаемого, и им можно пренебречь. В этом случае с хорошим приближением $i = i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$. Логарифмируя это равенство, переходя к десятичным логарифмам и решая относительно перенапряжения, получаем

$$\eta = 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \lg i_0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \lg i. \quad (4.75)$$

При обозначении $(2,3RT/\alpha n F) \lg i_0 = a$ и $(2,3RT/\alpha n F) = b$ уравнение (4.76) принимает форму уравнения Тафеля (4.13). Если $\alpha = 1/2$ (наиболее частый случай), а $n = 1$, то $b = 4,6RT/F \approx 118$ мВ. Как следует из рис. 4.39, это предсказание подтверждается многими опытами.

При очень малых значениях перенапряжения пренебрегать вычитаемым в уравнении (4.74) нельзя, но здесь можно применить приближенное равенство $\exp \delta \approx 1 + \delta$. В этом случае

$$i = i_0 \left(1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right) = i_0 \frac{n F \eta}{RT}. \quad (4.76)$$

Таким образом, при небольшом отклонении потенциала от равновесного перенапряжение пропорционально плотности тока, и коэффициент пропорциональности определяется плотностью тока обмена:

$$\left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = i_0 \frac{nF}{RT} \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{1}{i_0} \frac{RT}{nF}. \quad (4.77)$$

При графическом изображении поляризационная кривая по теории замедленного разряда линеаризуется в натуральных координатах при малых значениях перенапряжения ($\eta \ll RT/anF$), что видно на рис. 4.43, и в полулогарифмических координатах при больших перенапряжениях ($\eta \gg RT/anF$), рис. 4.44.

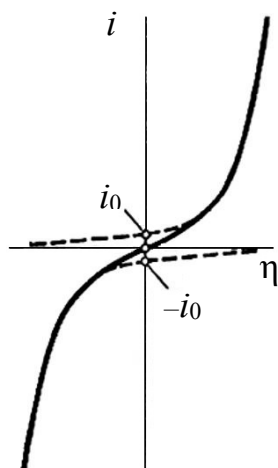


Рис. 4.43. Поляризационная кривая вблизи равновесного потенциала в натуральных координатах

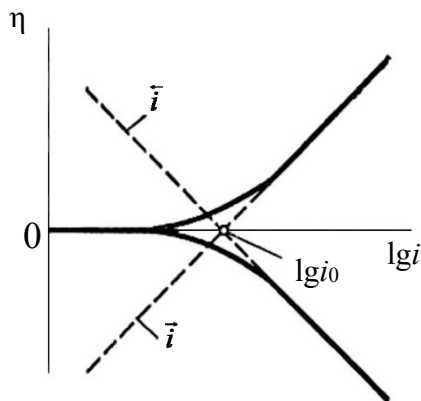


Рис. 4.44. Поляризационная кривая в широкой области перенапряжений в полулогарифмических (тафелевских) координатах

На рисунках 4.43 и 4.44 показаны кривые для парциальных токов прямого и обратного процессов (пунктир) и для итогового (разностного) тока (сплошные линии). Эти рисунки наглядно показывают, как графически по поляризационным кривым можно определить ток обмена.

Теория замедленного разряда предполагает, что в условиях разомкнутой цепи при равновесном потенциале, когда через систему не протекает никакой внешний ток, всё-таки существует динамическое равновесие и всё время протекают токи прямого и обратного процесса, равные току обмена. Этот факт был неоднократно проверен независимыми экспериментами с использованием

радиоактивных индикаторов («меченых атомов»). Так, например, в обычный раствор хлорида цинка поместили амальгаму цинка, в которой содержался радиоактивный изотоп цинка.

Через некоторое время была зарегистрирована радиоактивность раствора, что свидетельствовало о непрерывно протекающем процессе $\text{Zn} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

По изменениям радиоактивности раствора во времени был рассчитан ток обмена, который совпал со значением, полученным из поляризационных кривых.

Линейная зависимость плотности тока от потенциала (перенапряжения) в области малых токов позволяет рассматривать электрод как активное (омическое) сопротивление.

Именно так должен проявляться электрод вблизи равновесного потенциала при его поляризации переменным (синусоидальным) током.

В соответствии с уравнением 4.77 это поляризационное сопротивление $R_{\text{пол}}$ определяется током обмена

$$R_{\text{пол}} = \frac{RT}{nFi_0}. \quad (4.78)$$

Именно с использованием измерений на переменном токе впервые было получено прямое экспериментальное подтверждение факта замедленности (конечной скорости) стадии разряда.



Рис. 4.45. Б.В. Эршлер
(1908–1978)

В 1940 г. советский физико-химик Б.В. Эршлер (рис. 4.45) и его аспирант П.И. Долин проводили измерения емкости платинового электрода на переменном токе в зависимости от частоты и установили, что с повышением частоты измеряемая ёмкость снижается и при достаточно большой частоте стремится к ёмкости ионного двойного слоя (рис. 4.46).

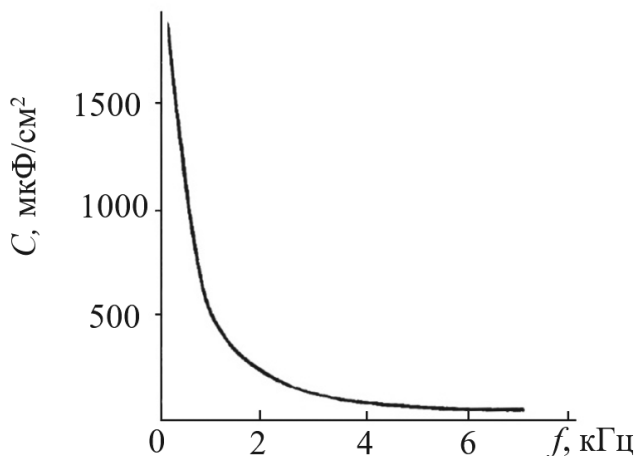
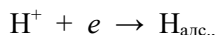


Рис. 4.46. Зависимость ёмкости гладкого платинового электрода от частоты переменного тока в 1 М растворе серной кислоты при потенциале 0,1 В

Как было показано в гл. 3.17, на платиновом электроде в кислых водных растворах при потенциалах от 0 до 0,4 В присутствует адсорбированный атомарный водород, и эта адсорбция приводит к возникновению дополнительной адсорбционной псевдоёмкости, которая более чем на порядок превышает ёмкость ионного двойного слоя. Адсорбция водорода здесь является электрохимическим процессом (3.79а)



скорость которого определяется скоростью переноса заряда. При поляризации переменным током происходит периодическое изменение количества адсорбированного водорода, и уменьшение измеряемой ёмкости с ростом частоты переменного тока означает, что процессы разряда и ионизации не успевают следовать за изменением направления переменного тока. В предельном случае достаточно больших частот переход ионов в атомы и атомов в ионы вообще исключается, и весь проходящий ток расходуется только на изменение плотности заряда в ионном двойном слое. Из кривых зависимости ёмкости от частоты можно рассчитать поляризационное сопротивление и, следовательно, ток обмена.

При измерениях на переменном токе, т.е. при импедансных исследованиях, электрохимическую систему моделируют той или иной *эквивалентной схемой*. Очевидно, что поляризационное сопротивление моделируется активным (омическим) сопротивлением, а ёмкость двойного слоя – чистой ёмкостью. Сопротивление электролита и все остальные омические сопротивления также моделируются активным сопротивлением. Эквивалентная схема простейшей ячейки, в которой проявляется только стадия переноса заряда, имеет вид как на рис. 4.47. Отметим, что все элементы этой эквивалентной схемы не зависят от частоты переменного тока.

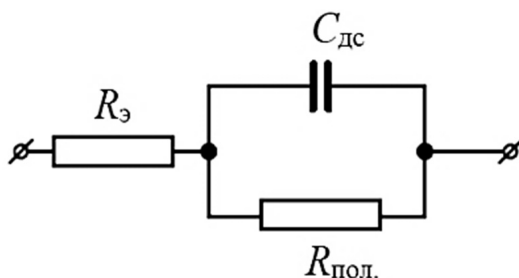


Рис. 4.47. Простейшая эквивалентная схема ячейки с учётом замедленного разряда:

$R_э$ – сопротивление электролита; $R_{пол.}$ – поляризационное сопротивление;
 $C_{дс}$ – ёмкость двойного электрического слоя

При анализе импедансных данных часто используют графики зависимости активной и реактивной составляющих импеданса от частоты (обычно от корня или от логарифма частоты) или графики в комплексной плоскости – зависимость реактивной составляющей от активной составляющей при разных частотах. Такие зависимости называются *импедансными диаграммами* или *диаграммами Найквиста* (Nyquist). Диаграмма Найквиста для эквивалентной схемы, изображённой на рис. 4.47, представляет собой полуокружность с диаметром $R_{пол.}$, центр которой находится на оси абсцисс (оси активной составляющей) в точке с координатами $R_э + R_{пол.}/2$; 0. Если система более сложная, и в ней проявляются транспортные затруднения (импеданс Варбурга) для реагирующего вещества, то эквивалентная схема приобретает вид, как на рис. 4.48.

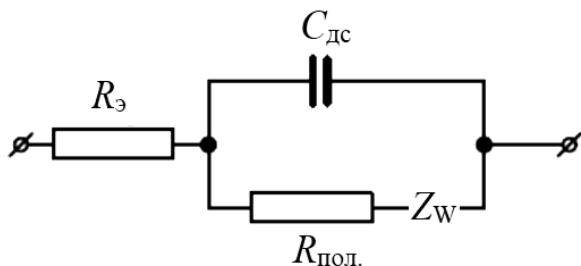


Рис. 4.48. Эквивалентная электрическая схема ячейки, в которой проявляются замедленный разряд и замедленная диффузия

Диаграмма Найквиста для ячейки с такой эквивалентной схемой показана на рис. 4.49.

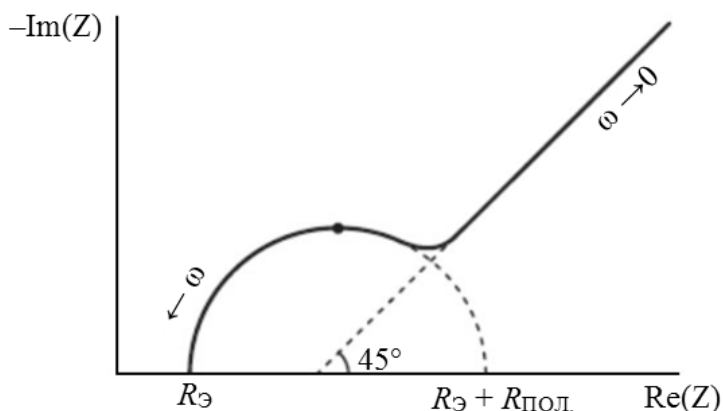


Рис. 4.49. Импедансная диаграмма для эквивалентной схемы с замедленным разрядом и замедленной диффузией:

ω – частота переменного тока

В высокочастотной области, где импеданс Варбурга ничтожен, проявляется импеданс замедленного разряда в виде фрагмента полуокружности. Верхняя точка на этой полуокружности соответствует частоте, равной $1/R_{\text{пол}} \cdot C_{\text{дс}}$. В низкочастотной области, наоборот, превалирует импеданс Варбурга, который на диаграмме имеет вид прямой под углом 45° .

Как показано в гл. 4.8, зависимости активной (действительной) и реактивной (мнимой) составляющих от корня из частоты выражаются прямыми, проходящими через начало координат, наклон которых равен постоянной Варбурга.

Для эквивалентной схемы, показанной на рис. 4.48, зависимость реактивной составляющей от корня из частоты также проходит через начало координат, а такая же зависимость активной составляющей отсекает от оси ординат отрезок, равный $R_{\text{пол.}}$ (рис. 4.50).

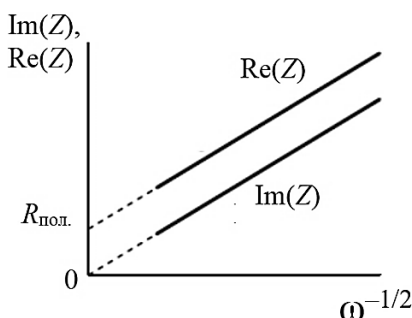


Рис. 4.50. Зависимость составляющих фарадеевского импеданса от корня из частоты для случая замедленного разряда и замедленной диффузии

При исследовании процессов, контролируемых замедленным переносом заряда, потенциодинамическим методом получают вольтамперные кривые с максимумом, отличающиеся от кривой, показанной на рис. 4.29, и эти отличия тем больше, чем меньше ток обмена исследуемой реакции.

В данном случае потенциал максимума зависит от скорости развертки и для катодного процесса сдвигается с ростом v в сторону более отрицательных, а для анодного процесса – в сторону более положительных значений.

При катодном процессе этот сдвиг связан с более медленным, чем при чисто диффузионном контроле, уменьшением поверхностной концентрации окисленной формы, когда максимальный градиент концентрации реагента достигается при более

отрицательном потенциале. Форма максимума и его потенциал теперь зависят от коэффициента переноса α и безразмерного параметра λ , определяемого как

$$\lambda \equiv \frac{k}{\left(D_{\text{ox}}^{1-\alpha} D_{\text{red}}^{\alpha} \frac{RTv}{F}\right)^{1/2}}, \quad (4.79)$$

где k – константа скорости процесса переноса заряда. Ясно, что чем меньше λ , тем больше степень необратимости. Роль функции P , описывающей форму вольтамперной кривой, в данном случае играет функция Ψ , вид которой при разных значениях параметра λ и $\alpha = 0,5$ показан на рис. 4.51.

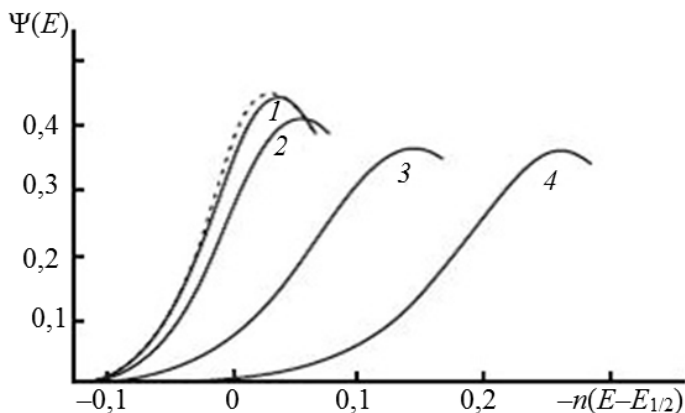


Рис. 4.51. Вид функции $\Psi(E)$ для значений λ :
10 (1), 1 (2), 0,1 (3) и 0,01 (4)
(пунктир – вид функции $P(E)$)

Ток в максимуме при температуре 25°C вычисляется в этом случае по уравнению

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n^{3/2} \sqrt{\alpha} \sqrt{D} \sqrt{v} c, \quad (4.80)$$

а потенциал максимума

$$E^p = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \left(Q + 1,151 \cdot \lg \frac{\alpha nF}{RT} + 1,151 \cdot \lg v \right) \quad (4.81)$$

(здесь Q зависит от константы скорости и параметра λ).

4.11. Влияние двойного слоя на кинетику электродного процесса

Вскоре после выхода статьи Фольмера и Эрдей-Груза об основах теории замедленного разряда А.Н. Фрумкин отметил, что в этой теории не учитывается влияние строения двойного слоя на кинетику переноса заряда. В результате, некоторые выводы теории противоречили эксперименту.

В 1933 г. А.Н. Фрумкин указал, что есть две причины, по которым строение двойного электрического слоя оказывает влияние на скорость переноса заряда. Во-первых, в уравнениях (4.71а) и (4.71б) должны фигурировать не объёмные концентрации реагирующих веществ, а концентрации на границе плотной и диффузной частей двойного слоя (плоскость x_2 на рис. 3.58). Во-вторых, энергия активации должна быть связана (в рамках настоящего упрощенного рассмотрения – линейно) не с общим перенапряжением η , а лишь с той его составляющей ($\eta - \psi_0$), которая характеризует падение потенциала в зоне реакции (т.е. в плотной части двойного слоя, см. рис. 3.58). Часто при таких рассуждениях не вдаются в подробности строения плотной части, и вместо потенциала на границе внешнего слоя Гельмгольца ψ_0 обозначают как ψ' (пси-прим-потенциал, см. гл. 3.16). Таким образом, уравнения (4.71а) и (4.71б) преобразуются в

$$\vec{i} = nF\vec{k}_1 c_{\text{ox}, s} e^{\frac{-\alpha nF(\eta - \psi')}{RT}} \quad (4.82a)$$

и

$$\vec{i} = nF\vec{k}_1 c_{\text{red}, s} e^{\frac{\beta nF(\eta - \psi')}{RT}}. \quad (4.82б)$$

Приповерхностные концентрации $c_{\text{Ox}, s}$ и $c_{\text{Red}, s}$ можно рассчитать, используя распределение Больцмана с учётом возможной специфической адсорбции:

$$c_s = c_0 e^{\frac{g - zF\psi'}{RT}}, \quad (4.83)$$

где g – энергия адсорбции.

Влияние строения двойного слоя на кинетику электродных процессов хорошо иллюстрируется данными по выделению водорода из разбавленных кислых растворов на ртутном электроде. Экспериментально было показано, что в этом случае при постоянной плотности тока перенапряжение не зависит от концентрации кислоты, хотя по уравнению (4.71a) увеличение концентрации кислоты должно приводить к снижению перенапряжения. Учёт влияния строения двойного слоя показывает, что в данном случае смещение потенциала ψ' приводит к компенсации эффектов изменения концентрации реагирующего вещества и изменение экспоненциального сомножителя в уравнении (4.82a).

Другой пример – влияние специфически адсорбирующихся анионов на кинетику выделения водорода на ртутном электроде из кислых растворов (рис. 4.52).

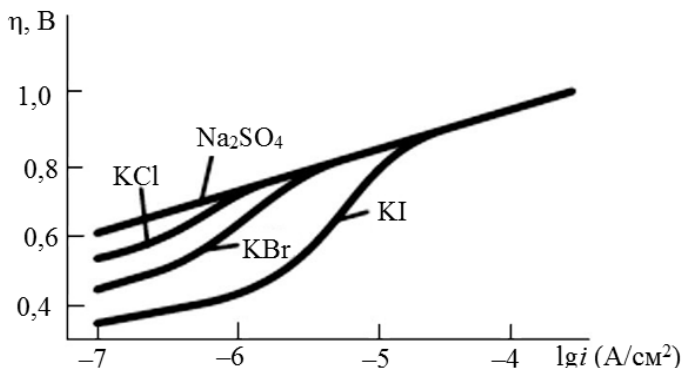


Рис. 4.52. Влияние специфически адсорбирующихся анионов на поляризационную кривую выделения водорода из 1 М растворов соответствующих солей

Специфическая адсорбция анионов сдвигает потенциал ψ' в сторону отрицательных значений, поэтому скорость выделения водорода в присутствии специфически адсорбирующихся анионов при фиксированном перенапряжении должна увеличиваться (или перенапряжение при фиксированной плотности тока должно снижаться), что и наблюдается на практике. Специфическая адсорбция

катионов, которая приводит к сдвигу потенциала ψ' в сторону более положительных значений, должна приводить к обратному эффекту. И действительно, было показано, что скорость выделения водорода в присутствии катионов Cs^+ или тетрабутиламмония $([(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+)$ ниже, чем в присутствии катионов Li^+ .

Наиболее ярко влияние двойного электрического слоя на кинетику электродного процесса проявляется при восстановлении анионов, таких как $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 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 электровосстановления анионов резко уменьшается. На рисунке 4.53 приведены поляризационные кривые восстановления аниона персульфата ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) на вращающемся медном амальгмированном дисковом электроде в растворах $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками Na_2SO_4 .

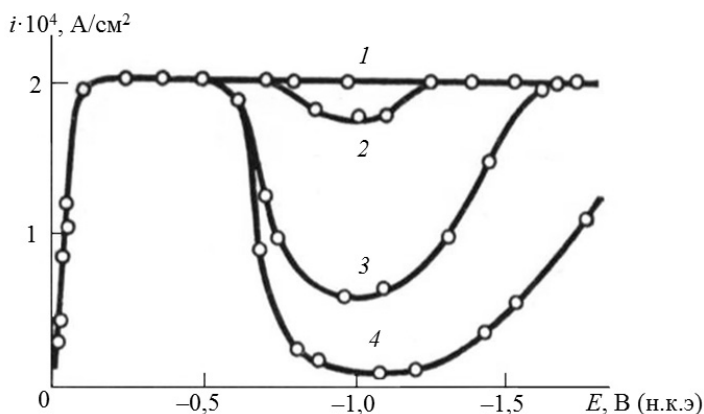


Рис. 4.53. Поляризационные кривые восстановления аниона персульфата из 0,001 М раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с добавками Na_2SO_4 с концентрацией 1 М (1), 0,1 М (2), 0,008 М (3) и 0 М (4)

Свойства поверхности амальгмированной меди практически не отличаются от свойств поверхности ртути, её потенциал нулевого заряда составляет около $-0,44$ В относительно насыщенного

каломельного электрода. При большом избытке посторонней соли поляризационная кривая имеет обычный вид кривой с предельным диффузионным током, пропорциональным корню из скорости вращения дискового электрода.

При уменьшении концентрации посторонней соли на поляризационной кривой появляется минимум, глубина которого увеличивается по мере разбавления раствора. Появление этого минимума связано с тем, что при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному заряду (при потенциале нулевого заряда) поверхностная концентрация реагирующих ионов резко уменьшается за счёт электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности.

4.12. Кинетика электродных процессов с образованием новой фазы

Очень многие электродные процессы сопровождаются образованием новой фазы. Например, все процессы в гальванической практике или при электрорафинировании металлов – это процессы катодной электрокристаллизации. Новой фазой могут быть не только металлы, но, например, оксиды или соли. Так, при разряде свинцового аккумулятора на электродах образуются осадки соли – сульфата свинца – при анодном процессе на отрицательном электроде и при катодном процессе на положительном электроде. Осаждение металла может быть как целевым, так и нежелательным процессом. Пример нежелательного процесса – это образование игольчатых осадков лития при некорректной эксплуатации литий-ионного аккумулятора. В процессах электролиза воды или хлорного электролиза на твёрдых электродах образуется новая фаза газа (кислород, водород, хлор). Модельные представления о кинетике процессов с образованием новой фазы основаны на ***концепции первоначального зародышеобразования***. Считается, что вначале образуются зародыши новой фазы очень малого размера, которые затем увеличиваются (растут). Причиной возникновения зародышей является пересыщение приэлектродного слоя.

В 1931 г. М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз разработали теорию, позволяющую предсказать форму поляризационных кривых для случаев образования 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 (моноатомный слой).

Не вдаваясь в подробности, укажем, что если именно стадия зародышеобразования (стадия нуклеации) является лимитирующей, то для образования двумерных зародышей поляризационная кривая (зависимость плотности тока i от перенапряжения η) имеет вид

$$\lg i = \text{Const} - k/\eta, \quad (4.84)$$

а для образования трехмерных зародышей поляризационная кривая имеет вид

$$\lg i = \text{Const} - k/\eta^2. \quad (4.85)$$

На практике, однако, лимитирующей стадией является не нуклеация, а предшествующая стадия диффузионного подвода или переноса электрона. В этих случаях говорят о нуклеации с диффузионным или кинетическим контролем.

В теории электрокристаллизации предполагается, что новые зародыши образуются не где попало, а на определённых точках поверхности (активных центрах), на которых работа зародышеобразования понижена.

На поверхностях монокристаллов активными центрами могут быть различные дефекты, а на поликристаллических и многокомпонентных поверхностях – любые участки с малыми радиусами кривизны, включения и т.д.

Поверхностная концентрация активных центров N_0 на реальных материалах может быть от 10^5 до 10^{14} см⁻², причем на одной и той же поверхности при разных потенциалах величины N_0 могут заметно различаться (например, вследствие зависимости поверхностного натяжения на границе электрод/раствор от потенциала).

Часто при описании кинетики процессов с образованием новой фазы рассматривают два предельных случая: нуклеация

мгновенная и прогрессирующая. В первом случае очень быстро (мгновенно) образуются все N_0 зародышей, которые затем одновременно начинают расти. Во втором случае зародышеобразование растянуто во времени и количество зародышей N в момент времени t определяется соотношением

$$N = N_0 \left(1 - e^{(-At)}\right), \quad (4.86)$$

где A – вероятность образования зародыша.

Таким образом, возможны разные механизмы образования и роста новой фазы, в которых сочетаются разная геометрия зародышей (двумерные или трёхмерные), разный контроль (диффузионный или кинетический) и разные случаи нуклеации (мгновенная и прогрессивная).

Во всех случаях хроноамперограммы начальных этапов кристаллизации, когда не сказываются эффекты взаимного влияния зародышей, описываются уравнением

$$I = \text{const} \cdot t^n, \quad (4.87)$$

где показатель n определяется механизмом процесса. Так, для мгновенной нуклеации двумерных зародышей с диффузионным контролем $n = 0$, т.е. ток не изменяется во времени. Для мгновенной нуклеации трёхмерных зародышей с диффузионным контролем $n = 1/2$. Для мгновенной нуклеации двумерных зародышей с кинетическим контролем $n = 1$.

Для прогрессирующей нуклеации трёхмерных зародышей с диффузионным контролем $n = 3/2$. Для прогрессирующей нуклеации двумерных зародышей с кинетическим контролем $n = 2$. Для прогрессирующей нуклеации трёхмерных зародышей с кинетическим контролем $n = 3$.

Зародышеобразование – не единственный механизм электрокристаллизации.

Часто проявляется спиралевидный рост осадка вблизи винтовых дислокаций (рис. 4.54).

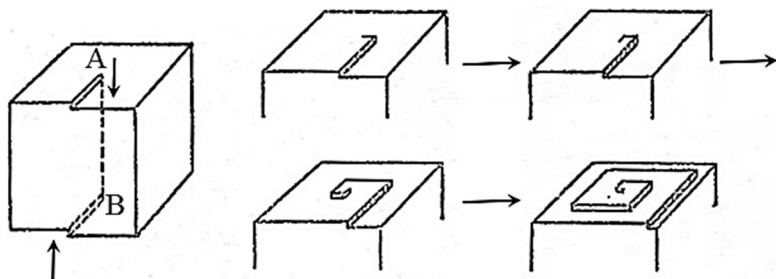


Рис. 4.54. Схема винтовой дислокации (AB) и последовательные стадии роста спиралевидного кристалла

Винтовая дислокация представляет собой V-образную ступеньку, по которой атомы после разряда могут встраиваться в кристаллическую решетку. Растущая ступенька непрерывно окружает верхнюю грань кристаллита и не исчезает по мере роста грани. Следовательно, этот спиральный рост представляет собой непрерывный процесс, исключая промежуточное двумерное зародышеобразование. В некоторых случаях при наличии винтовых дислокаций растущие грани не одноатомны, а имеют заметную толщину, так что спиральный рост граней кристаллитов можно проследить визуально.

Совсем особый случай электродных процессов с образованием новой фазы – это выделение газов. Газ выделяется в виде отдельных пузырьков, которые отрываются от электрода, причём размер отрывающихся пузырьков зависит от различных условий. Так, при электролизе водного раствора щёлочи водород на катоде выделяется в виде очень мелких пузырьков, которые образуют в катодном пространстве так называемую «молочную муть», тогда как на аноде кислород выделяется в виде сравнительно крупных пузырьков, которые быстро поднимаются, оставляя электролит прозрачным. При электролизе раствора кислоты различие в размере пузырьков не столь велико, причём в этом случае пузырьки кислорода мельче, чем пузырьки водорода.

Пузырек газа удерживается на поверхности электрода силой прилипания, действующей по периметру его прикрепления к поверхности, и в то же время находится под действием силы гидростатического подъема (Архимедова сила), зависящей от объема

пузырька и плотности жидкости. Анализируя равновесие этих сил, можно точно рассчитать зависимость размера отрывающегося пузырька от краевого угла смачивания.

А краевой угол смачивания, как и поверхностное натяжение, зависит от потенциала электрода (см. разд. 3): вблизи точки нулевого заряда размер отрывающегося пузырька максимален, а по мере удаления от нее снижается. Этот вывод подтверждается рис. 4.55, где показана зависимость диаметра отрывающихся пузырьков от потенциала ртутного электрода при электролизе кислого и щелочного растворов.

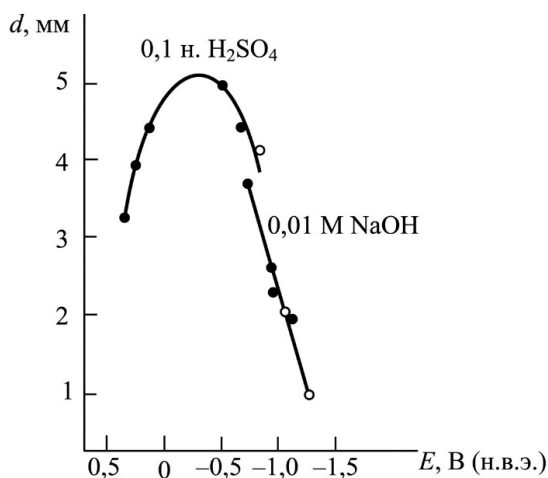


Рис. 4.55. Зависимость диаметра d отрывающихся пузырьков газа от потенциала E ртутного электрода

Относительно малый размер пузырьков водорода, выделяющихся на катоде в щелочных растворах, связан с отрицательным значением потенциала выделения водорода в этих растворах, при котором металл хорошо смачивается водой, и пузырьки имеют малые краевые углы смачивания. Кислород на аноде в щелочном растворе выделяется при небольшом положительном потенциале (считая от точки нулевого заряда), при котором заряд невелик и смачиваемость хуже.

В растворах кислоты имеют место обратные соотношения: водород выделяется при менее отрицательном потенциале и при меньшем отрицательном заряде поверхности, чем в щелочных растворах, а кислород выделяется при большом положительном потенциале, при котором поверхность электрода имеет значительный положительный заряд.

4.13. Электрохимическая теория коррозии. Пассивность

С явлением *коррозии*, т.е. самопроизвольным разрушением металлов и сплавов в результате химического взаимодействия с окружающей средой, люди познакомились в незапамятные времена, возможно, в железном веке. Коррозия приносит много бед – от ухудшения внешнего вида различных сооружений, до разрушений, например разрушений мостов, с трагическими последствиями. Ежегодно происходит разрушение трубопроводов, цистерн, машин, корпусов судов, морских сооружений и т.п. Экономический ущерб от коррозии огромен: по разным оценкам безвозвратные потери чёрных металлов от коррозии составляют около 20% от годового производства стали. Косвенные убытки от коррозии часто значительно превышают прямые потери (выход из строя парового котла, обшивки танкера и пр.). Коррозионные повреждения часто оказываются причиной крупномасштабных загрязнений окружающей среды.

Вплоть до конца XVIII в. считалось, что причиной и механизмом коррозии является химическое взаимодействие металла с водой, кислородом и т.п., приводящее, в частности, к образованию оксидов и гидроксидов железа, называемых ржавчиной.

С самого появления гальванических элементов стало ясно, что при их работе протекают химические процессы, в том числе процессы окисления одного из металлов. Таким образом, была зафиксирована тесная связь растворения металлов (коррозии) с прохождением электрического тока. Первым исследователем, чётко сформулировавшим идею о связи коррозии металлов с работой гальванического элемента, был Г. Дэви (см. раздел 1). Дэви, в частности, установил, что контакт двух сухих металлов не оказывает

никакого влияния на коррозию, но как только между этими металлами появляется влага, более легко окисляемый металл начинает разрушаться. Для Англии, крупнейшей морской державы того времени, проблема коррозии обшивок кораблей в морской воде имела жизненно важное значение. Дэви провёл множество экспериментов и пришёл к заключению, что коррозия латунных обшивок в морской воде может быть предотвращена или, по крайней мере, сильно ослаблена, если к обшивке присоединить цинк или железо. Тогда эти металлы создают с латунью и морской водой гальванический элемент, в котором они являются анодом и растворяются, а латунь не растворяется. Так была впервые сформулирована идея протекторной защиты от коррозии, которая получила впоследствии широкое распространение.

В 1830 г. швейцарский физик О. де ля Рив (Auguste Arthur de la Rive, рис. 4.56) распространил идеи Дэви вообще на все случаи коррозии металлов.

Де ля Рив заметил, что цинк, тщательно очищенный перегонкой, практически не растворяется в разбавленной серной кислоте. Однако достаточно загрязнить этот цинк, сплавить с ничтожным количеством другого металла или



**Рис. 4.56. О. де ля Рив
(1801–1873)**

просто вдавить в него кусочек платиновой проволоки, как он начнёт растворяться с бурным выделением водорода. Де ля Рив подметил и ещё одну особенность: оказалось, что скорость коррозии, как и скорость выделения водорода, зависит от концентрации серной кислоты, и эта скорость максимальная в растворах с наибольшей электропроводностью. И де ля Рив выдвинул идею, определившую всё дальнейшее развитие учения о коррозии, – идею локальных короткозамкнутых коррозионных элементов. По этой идее в обычном цинке (или другом металле) образуются такие микроэлементы, в которых анодом служит цинк (или упомянутый другой металл), а катодом – микровключения посторонних (загрязняющих) металлов. На аноде протекает процесс растворения основного металла, на катоде – процесс выделения водорода (рис. 4.57).

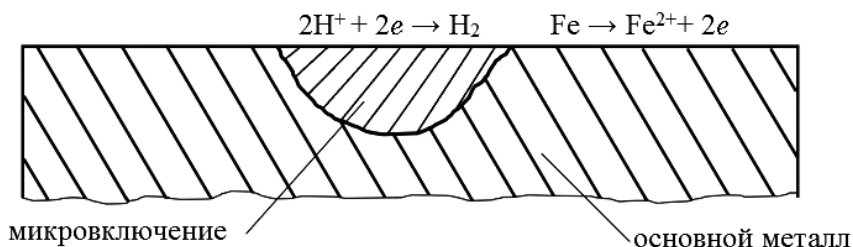


Рис. 4.57. Схема локального короткозамкнутого коррозионного микроэлемента

Идею де ля Рива поняли и оценили М. Фарадей и некоторые другие современники, но в общем эта идея не получила в те годы широкого распространения. Явление растворения металлов в кислотах было настолько привычным, что казалось совершенно излишним привлекать какие-то представления об электричестве. Да и казалось, что процесс растворения металла в кислоте с выделением водорода совершенно аналогичен процессу растворения, например, мрамора с выделением углекислого газа (оба процесса широко использовались в аппаратах Киппа для получения газов в лабораториях).

Однако при растворении мрамора не могло быть и речи о работе гальванического элемента, хотя бы потому, что мрамор – идеальный диэлектрик (изолятор).

К сожалению, де ля Рив не мог облечь свою идею в какую-нибудь количественную теорию. Он опередил время, и тогда не существовало ни теории ЭДС, ни представлении о кинетике электродных процессов, не были даже открыты законы Фарадея. Лишь в 1881 г. российский физик Н.П. Слугинов сделал первую попытку создать теорию работы локальных коррозионных элементов с учётом ЭДС и сопротивления.

Уже в начале XX в. шведский учёный В. Пальмаер (Wilhelm Palmaer) рассматривал коррозионные короткозамкнутые элементы как обычные гальванические элементы и применил к ним уже известные законы Ома и Фарадея, уравнение Нернста и представления о перенапряжении водорода.

Идея работы короткозамкнутого элемента наглядно видна из рассмотрения поляризационных кривых для протекающих в нём процессов (рис. 4.58).

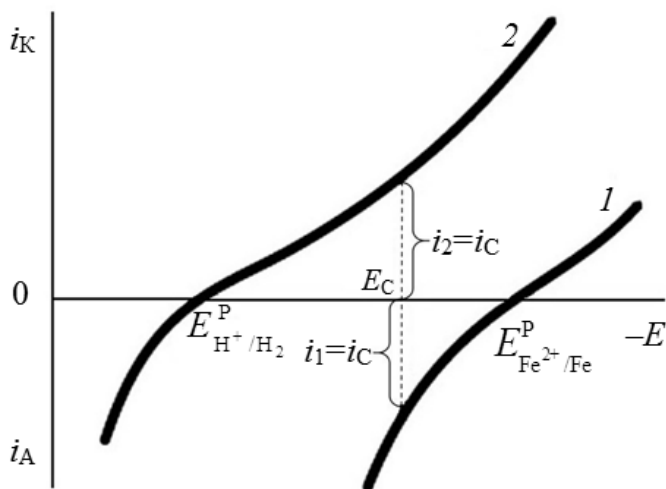


Рис. 4.58. Схема работы короткозамкнутого гальванического элемента по рис. 4.57

На рисунке 4.58 кривая 1 – это поляризационная кривая процессов на основном металле (железе). Здесь $E_{Fe^{2+}/Fe}^P$ – равновесный потенциал системы Fe/Fe^{2+} , положительнее этого потенциала возможно анодное растворение, которое и происходит в процессе коррозии, а отрицательнее возможно протекание катодных реакций, например осаждения железа. Кривая 2 – поляризационная кривая процессов на микровключении, т.е. процессов с участием водорода. E_{H^+/H_2}^P – равновесный водородный потенциал, отрицательнее которого протекает катодный процесс выделения водорода, а положительнее – возможен обратный процесс ионизации водорода. Поскольку элемент накоротко замкнут, на обоих электродах устанавливается некоторый **стационарный потенциал** E_C , соответствующий

отсутствию внешнего тока и равенству токов на основном металле i_1 и на включении i_2 . Ток i_1 является мерой скорости саморастворения металла в коррозионном процессе (*коррозионный ток*).

Стационарный (*компромиссный, коррозионный, смешанный*) потенциал по физическому смыслу отличается от равновесного потенциала. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, т.е. относится к определённой редокс-системе, а стационарный потенциал отвечает равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем. При равновесном потенциале состав фаз постоянен, а при стационарном потенциале непрерывно образуется одно вещество и расходуется другое. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то стационарный потенциал должен изменяться во времени, хотя это изменение может быть и очень медленным. Равновесный потенциал – это термодинамическая величина, и он не зависит от состояния поверхности электрода. Стационарный потенциал в принципе зависит от всех тех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов. Поэтому стационарные потенциалы часто плохо воспроизводимы.

По аналогии с рис. 4.43 и 4.44 уместно сравнить поляризационные кривые коррозионного процесса в натуральных и полулогарифмических (тафелевских) координатах. Поляризационные кривые коррозионного процесса в тафелевских координатах показаны на рис. 4.59.

Рисунок 4.59 наглядно показывает, как по графику в тафелевских координатах определяются значения стационарного потенциала и плотности коррозионного тока.

Таким образом, скорость коррозии можно определить из поляризационных измерений, из измерений изменения массы металла за определённое время (гравиметрический метод), из измерений объёма выделяющегося водорода (волюмометрический метод). Многочисленные эксперименты показывают, что все методы дают совпадающие результаты, что подтверждает правильность электрохимической теории коррозии.

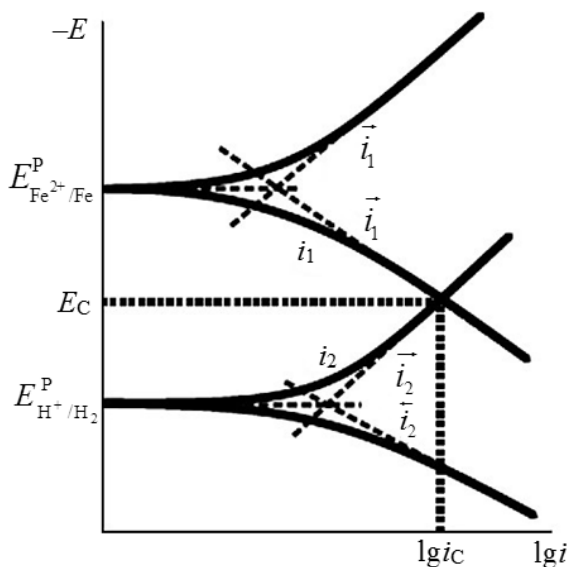
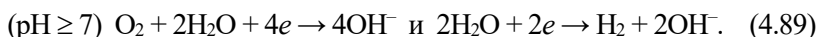
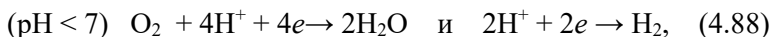


Рис. 4.59. Поляризационные кривые коррозионного процесса в тафелевских координатах

Представления де ля Рива о коррозионных короткозамкнутых элементах молчаливо предполагали наличие пространственно разделённых анодных и катодных участков разной природы на поверхности корродирующего металла. Однако в 1932 г. при анализе данных о кинетике разложения амальгам щелочных металлов (также представляющего процесс коррозии) А.Н. Фрумкин пришёл к важному выводу о возможности одновременного протекания анодного (растворение металла) и катодного (выделение водорода) процессов даже на металлах с абсолютно однородной поверхностью. Независимо от Фрумкина к такому же заключению пришли американские исследователи Л. Хаммет (L.P. Hammett) и А. Лорх (A.E. Lorch). Представления А.Н. Фрумкина, включавшие идею де ля Рива как частный случай коррозии металла, были распространены немецкими учёными К. Вагнером (C. Wagner) и В. Траудом (W. Traud) на все случаи электрохимической коррозии и возведены в принцип установления стационарных потенциалов.

Выделение водорода, описанное выше, – это не единственный катодный процесс, который может обеспечивать работу короткозамкнутых гальванических элементов. Очень часто таким процессом является восстановление кислорода. Соотношение между этими процессами зависит от доступности кислорода (воздуха) и ионов водорода к месту коррозии. В зависимости от pH среды возможны следующие механизмы катодных процессов:



Равновесные потенциалы выделения водорода (*водородная деполяризация*) и поглощения кислорода (*кислородная деполяризация*) можно рассчитать по уравнению Нернста.

Для водородной деполяризации:

$$E_{H^+/H_2}^p = E_{H^+/H_2}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \bar{a}_{H^+}^2 = -0,059pH, \quad (4.90)$$

для кислородной деполяризации:

$$E_{O_2/OH^-}^p = E_{O_2/OH^-}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{1}{\bar{a}_{OH^-}^4} = 1,23 - 0,059pH. \quad (4.91)$$

Таким образом, электрохимическая коррозия предполагает протекание двух сопряженных гетерогенных процессов: анодное растворение металла и катодное восстановление окислителей. Любой из этих процессов может лимитировать скорость коррозии, и общая скорость будет определяться скоростью самой медленной стадии. Если окисление металла протекает медленнее восстановления возможных окислителей, то говорят об *анодном контроле* всего процесса коррозии. Соответственно, если замедленная стадия – катодное восстановление, то имеет место *катодный контроль*.

Коррозия с катодным контролем. В этом случае лимитирующей стадией может быть как водородная, так и кислородная деполяризация. И хотя кинетика процесса выделения водорода и поглощения кислорода в общем виде описана выше, уместно ещё раз рассмотреть их механизмы применительно к электрохимической коррозии.

Некоторые реакции выделения H_2 были подробно рассмотрены в гл. 3.17 и 4.5. В общем случае можно выделить следующие стадии: подвод иона водорода из объема электролита к поверхности металла; собственно электрохимическая реакция с образованием адсорбированных атомов водорода на поверхности металла (в кислых средах – уравнение (3.79а), в щелочных – (3.80а)); рекомбинация $H_{адс}$ с образованием газообразного водорода (уравнение (4.156)) и отвод образовавшегося H_2 от поверхности металла. Самая медленная стадия в данном случае, определяющая скорость всего процесса, – образование молекул водорода из адсорбированных атомов (реакция Тафеля (4.156)).

Схема процесса восстановления кислорода была приведена в гл. 4.5. Рассматривая катодный процесс поглощения кислорода при электрохимической коррозии, можно выделить следующие стадии: растворение кислорода в коррозионной среде, конвективный перенос молекулы O_2 к поверхности корродирующего металла, диффузия O_2 к поверхности металла, собственно электрохимическая стадия (рис. 4.12) и отвод продуктов реакции. Здесь лимитирующей стадией является диффузия кислорода к поверхности металла.

Коррозия с анодным контролем. Замедленное окисление металла при электрохимической коррозии связано с его *пассивностью*. Первые пассивное состояние металла в концентрированной азотной кислоте описал российский учёный М.В. Ломоносов ещё в 1750 г. Однако эта публикация осталась незамеченной, и сейчас общепризнано, что первым исследователем пассивности был шотландский химик Дж. Кейр (James Keir), который в 1790 г. провёл детальные исследования пассивации железа азотной кислотой. В 1807 г. шведские химики Я. Берцелиус (Jöns Jakob Berzelius) и В. Хизингер (Wilhelm von Hisinger) высказали идею об электрохимической природе пассивации. В первой трети XIX в. явление пассивации железа досконально исследовалось разными учёными, из которых надо отметить швейцарского химика Х. Шенбайна (Christian Friedrich Schönbein). Именно Шенбайн привлёк к этому вопросу внимание М. Фарадея, который подтвердил результаты Шенбайна и пришёл к твёрдому убеждению, что пассивное состояние

металла обусловлено образованием на его поверхности плёнки оксида. Представления о толстых фазовых слоях, блокирующих поверхность электрода, легли в основу так называемой «плёночной» («фильмовой») теории пассивности.

Эта теория базировалась, в основном, на опытах с анодным растворением железа, никеля и хрома в серной кислоте, а также с анодным растворением свинца и серебра в растворах галогенидов. Во всех этих случаях на поверхности металла образовывалась плёнка нерастворимых солей.

В рамках плёночной теории пассивности было установлено, что пассивация наступает тогда, когда металл покрывается достаточно толстым слоем непроводящей соли, т.е. возрастает омическое сопротивление плёнки.

Пассивирующая плёнка пористая, и в порах этой плёнки содержится электролит, сопротивление которого возрастает с ростом толщины плёнки. Несколько позже стало ясно, что пассивация наступает не только в связи с ростом омического сопротивления, но и с ростом поляризации.

В 40-х гг. прошлого века в противовес плёночной теории пассивности начала развиваться адсорбционная теория. Адсорбционная теория основана на том факте, что адсорбция какого-либо пассивирующего агента, чаще всего кислорода, даже ещё до образования адсорбционного монослоя уже вызывает пассивацию. Впервые прямое экспериментальное обоснование этой теории дал Б.В. Эршлер.

При исследовании анодной поляризации платины в растворах соляной кислоты он установил, что по мере накопления на поверхности платины адсорбированного кислорода скорость коррозии платины значительно падает. Уже при степени заполнения поверхности всего в 10%, т.е. когда поверхность ещё совсем не защищена оксидной плёнкой, коррозия резко тормозилась.

Важную информацию о процессах пассивации дают поляризационные исследования.

Схема анодной поляризационной кривой пассивирующегося металла показана на рис. 4.60.

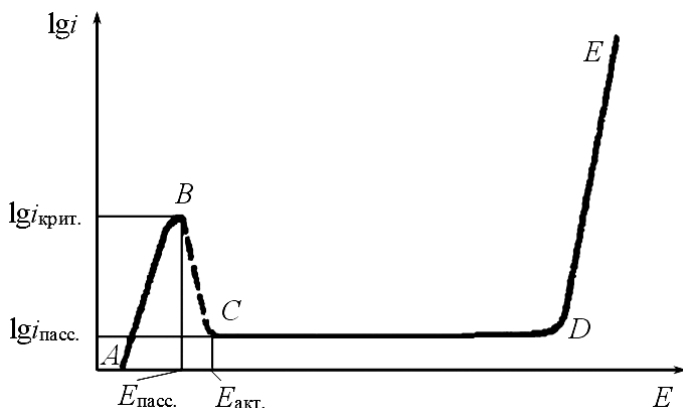


Рис. 4.60. Поляризационная кривая при пассивации металла

На поляризационной кривой можно выделить несколько областей. На участке AB происходит обычный рост анодного тока при смещении потенциала в положительную сторону, это область активного растворения. В точке B достигается максимальная (критическая) плотность тока $i_{\text{крит.}}$ и начинается довольно резкий переход к пассивному состоянию. Точке B соответствует потенциал пассивации $E_{\text{пасс.}}$. Полная пассивация достигается в точке C при потенциале $E_{\text{акт.}}$, который обычно называют Фладе-потенциалом по имени немецкого учёного (Friedrich Flade), наблюдавшего резкий переход железа из пассивного состояния в активное при этом потенциале при катодной поляризации. Участок CD – это участок пассивности, на котором протекает довольно малая плотность тока $i_{\text{пасс.}}$. Так, для поляризации железа в 0,5 М H_2SO_4 значение $i_{\text{крит.}}$ близко к 250 мА/см^2 , тогда как $i_{\text{пасс.}}$ составляет всего $0,007 \text{ мА/см}^2$, т.е. на 4–5 порядков меньше. В точке D происходит депассивация и переход в так называемую область транспассивности DE , в которой происходит выделение кислорода и возможное растворение металла. Процесс анодного растворения в транспассивной области обычно отличается от активного растворения из-за большого различия потенциалов. Например, хром растворяется в активной области с образованием ионов Cr^{3+} , а в транспассивной области – с образованием ионов CrO_4^{2-} .

Пассивного состояния можно достичь не только при анодной поляризации от внешнего источника тока, но и простым воздействием окислителей. Именно так пассивируется железо под воздействием азотной кислоты. Для некоторых металлов, например титана, тантала, хрома, для пассивации достаточно воздействия атмосферного кислорода.

Характер пассивации зависит от состава коррозионной среды, в частности от pH. Как правило, склонность к пассивации увеличивается с ростом pH, хотя в высококонцентрированных растворах щелочей пассивация затруднена. Ионы галогенидов являются сильными активаторами и разрушают пассивное состояние.

Вообще, пассивироваться могут все металлы. Даже такой активный металл, как литий, переходит в пассивное состояние в концентрированных водных растворах LiOH.

Обычная пассивация – это торможение коррозии, т.е. саморастворения пассивирующегося металла. Однако на поверхности пассивного металла могут протекать и другие анодные процессы. Например, платина надёжно пассивирована по отношению к саморастворению, но на платиновых электродах протекают многие процессы даже при высоких анодных потенциалах. Правда, пассивирующие слои на платине могут оказывать влияние на кинетику таких процессов. Например, анодная ионизация водорода на платиновых электродах протекает с большой скоростью (практически на предельном токе) при потенциалах в области от 0,2 до 0,3 В (н.в.э.), однако при дальнейшем смещении потенциала в положительную сторону скорость этого анодного процесса снижается под влиянием оксидных образований на поверхности платины.

4.14. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии

Процесс коррозии зависит от многих факторов, так что различают разные виды коррозии, классифицируя их по разным признакам. По характеру разрушения различают сплошную и локальную (или местную) коррозию. В свою очередь сплошная коррозия может быть равномерной или неравномерной. Местная

коррозия – это коррозия пятнами, язвенная, точечная (питтинг), сквозная, межкристаллитная. По типу агрессивных сред, в которых протекает процесс разрушения, можно говорить о таких видах коррозии, как газовая (в частности, атмосферная), подземная (почвенная), подводная, биокоррозия, коррозия блуждающими токами. По условиям протекания коррозионного процесса различают щелевую коррозию, коррозию при неполном погружении (в условиях дифференциальной аэрации), коррозию при трении, коррозию под напряжением и т.п. В зависимости от характера катодной сопряжённой реакции различают водородную и кислородную коррозию.

Сплошная (равномерная и неравномерная) коррозия (рис. 4.61а) – наиболее безобидный вид коррозии, хотя общее количество корродирующего металла здесь больше, чем при локальной коррозии. Скорость равномерной коррозии v довольно точно можно характеризовать в таких единицах как мм/год:

$$v = 317iA/nF\rho, \quad (4.92)$$

где i – плотность тока коррозии мкА/см²; A – атомная масса металла, г/моль; F – число Фарадея, равное 96475 Кл/моль; ρ – плотность металла, г/см³.

Локальная коррозия при небольшом абсолютном количестве потерянного металла может вызвать значительные, а иногда трагические последствия, например при **сквозной коррозии** трубопровода (рис. 4.61б).

Один из видов локальной коррозии – это **питтинг** (от английского слова pit – ямка), когда коррозионное разрушение в некоторых точках поверхности проникает вглубь в направлении, перпендикулярном поверхности (рис. 4.61в). Чаще всего питтинговой коррозии подвергаются пассивирующиеся металлы (нержавеющая сталь, алюминиевые и никелевые сплавы). Обычно питтинг возникает в присутствии ионов галогенидов, при этом скорость разрушения существенно зависит от характера поверхности. Механизм питтинговой коррозии состоит из двух стадий: зарождение ямки и её рост. Обычно ямка зарождается в местах дефектов пассивирующего слоя. Питтинг представляет пример короткозамкнутого коррозионного элемента с чётко выраженными анодной зоной

(собственно коррозионная ямка, в которой происходит растворение металла) и окружающими участками неразрушенной пассивной плёнки, где протекает катодный процесс.

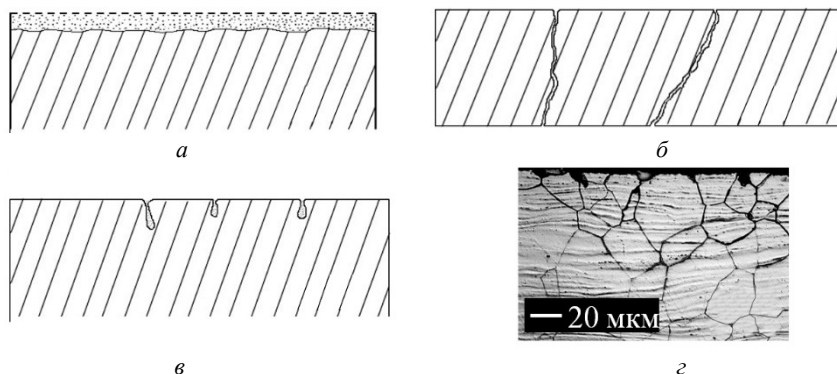


Рис. 4.61. Виды коррозионных разрушений:
a – сплошная коррозия; *б* – сквозная коррозия; *в* – питтинг;
г – межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия (рис. 4.61*г*) также характеризуется относительно малым количеством потерянного металла, но сильным влиянием на прочность материала. Из названия следует, что межкристаллитная коррозия распространяется по границам зёрен. Очень часто состав поверхности каждого зерна металла отличается от его объёмного состава (поверхностная сегрегация). Именно различие в составе поверхностей контактирующих зёрен приводит к образованию короткозамкнутых элементов.

Атмосферная коррозия 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.). Ясно, что, например, приморская атмосфера гораздо более коррозионно-агрессивна, чем атмосфера в пустыне.

Биокоррозия – разрушение твердых материалов живыми организмами. Это могут быть высшие организмы, такие как ракушки

и мидии, а также микроорганизмы. Микробная коррозия может быть результатом прямого воздействия собственно микробов, например восстановление оксидов железа микроорганизмами видов *Shewanella* или *Geobacter*, или может быть результатом коррозионного действия метаболитов, образующихся микробами. Так, некоторые бактерии вырабатывают сероводород, восстанавливая сульфаты. Бактерии *Acidothiobacillus* вырабатывают серную кислоту.

Понимание электрохимической природы коррозии и механизма ее протекания позволяет предложить различные способы борьбы с коррозией, т.е. снижения её скорости. Уже из экспериментов де ля Рива было ясно, что повышение чистоты металла, как правило, приводит к снижению скорости его коррозии. Это явление можно объяснить, предполагая, что коррозия протекает с катодным контролем и водородная деполяризация лимитирует весь процесс. В этом случае самая медленная стадия – рекомбинация атомов водорода (4.15б), а такие примеси, как Pt, Co, Ni и др. катализируют этот процесс, что приводит к возрастанию скорости катодной реакции (по сравнению с чистым металлом), и, в конечном счёте, к усилению коррозии. В этом случае, очистка металла от примесей будет эффективным средством борьбы. С другой стороны, такие металлы, как Hg, Pb, Cd, Zn и др., увеличивают перенапряжение водорода, и наличие их в качестве примесей в этом случае будет уменьшать коррозионный ток, снижая скорость коррозии.

Торможение анодного или катодного коррозионного процесса является эффективным методом снижения скорости коррозии. Это достигается, в том числе, применением ингибиторов. Ингибиторы тормозят электрохимический процесс, повышая его перенапряжение, т.е. снижая плотность тока обмена, при адсорбции на поверхности защищаемого металла. В качестве ингибиторов применяют разнообразные органические вещества, молекулы которых содержат amino-, imino-, thio- и другие группы. В одних случаях ингибиторы просто адсорбируются на поверхности (адсорбционные ингибиторы), тормозя, как правило, катодный процесс. К этой категории ингибиторов относятся меркаптаны, органические амины, органические кислоты и т.д. В других случаях ингибиторы

создают на поверхности металла защитную (пассивную) плёнку. В эту группу ингибиторов входят хроматы, молибдаты, нитриты и другие окислители.

Для защиты внутренних поверхностей сосудов (котлов, аппаратов химического производства) часто используют летучие ингибиторы, которые вводят в атмосферу сосуда. Нелетучие ингибиторы часто вводят в состав красок.

Собственно окрашивание, как и нанесение металлических декоративно-защитных покрытий, также является эффективным способом борьбы с коррозией, создавая некий барьер между защищаемым металлом и коррозионно-агрессивной средой. Такие барьерные покрытия – это покрытия из меди, никеля, хрома и т.д. Другая категория коррозионно-защитных покрытий – это покрытия из цинка, кадмия и т.п. Эти покрытия выступают анодами в короткозамкнутых элементах.

Высокой коррозионной стойкостью обладают некоторые сплавы, прежде всего нержавеющие стали. Нержавеющая сталь – это сплав железа с большими количествами других элементов (Cr, Ni, Al, Ti, Cu, Se, C, N, S, Mo и др.), главным из которых является хром. Типичный состав популярной нержавеющей стали 12X18H10T: 18% Cr, 10% Ni, 0,8% Ti. На поверхности всех хромосодержащих нержавеющих сталей образуется тонкая, прочная, очень твёрдая плёнка оксидов хрома, которая и является основным барьером.

Очень эффективный приём защиты от коррозии – это катодная поляризация защищаемого металла. Из рисунка 4.58 видно, что при отклонении потенциала металла в отрицательную сторону скорость анодного растворения металла уменьшается, а скорость выделения водорода увеличивается, т.е. катодная поляризация уменьшает скорость коррозии. В этом случае, конечно, будет протекать внешний ток. Катодную поляризацию можно создать от внешнего источника тока. Такой метод называют **катодной защитой**. В другом варианте, предложенным ещё Дэви, можно соединить основной металл с другим, более отрицательным металлом (**анодным протектором**). Для такой протекторной защиты используют

магний, цинк или алюминий. Протектор постепенно растворяется, и его надо периодически заменять, почему он и называется обычно «**жертвенным анодом**». У каждого из методов есть свои преимущества и недостатки. Катодная защита от внешнего источника тока высокоэффективна, применима для протяженных конструкций (трубопроводов), может использоваться в грунтах с повышенным удельным сопротивлением, есть возможность автоматизации процесса, контроля и регулировки величины тока. Однако этот метод предполагает значительные затраты на строительство и эксплуатацию установки, и, кроме того, могут возникнуть проблемы взаимодействия с пролегающими рядом трубопроводами. Катодная защита с анодным протектором не требует дорогостоящего оборудования, расходы по текущему обслуживанию минимальны. Но такой метод может применяться в коррозионных средах только с низким омическим сопротивлением, ток защиты при этом не контролируется, протектор имеет низкий КПД, возникает необходимость периодической смены протектора. Применение анодного протектора более пригодно для локальной защиты (гребные винты морских судов, ТЭНы в бойлерах и пр.).

Для металлов, склонных к пассивации, применяют **анодную защиту**: анодно поляризуя защищаемое изделие внешним источником тока или накоротко замыкая защищаемое изделие с металлом, имеющим более положительный потенциал (**катодный протектор**). В этом случае сначала осуществляют пусковой режим – проводят сдвиг потенциала защищаемой конструкции от значения активного растворения до значений в области потенциалов анодной защиты (участок *AB* на рис. 4.60), затем переходят к эксплуатационному режиму – поддерживают значение потенциала металлоконструкции в области пассивности (участок *CD* на рис. 4.60). Часто применяют комплексную систему анодной защиты. В пусковом режиме переводят металл в пассивное состояние, используя потенциостат (несколько минут). Затем в эксплуатационном режиме поддерживают (до нескольких часов) пассивное состояние металла с помощью катодного протектора. Такой тип защиты применяется для металлоконструкций, контактирующих с очень

агрессивными коррозионными средами (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , растворы сложных химических удобрений). Равномерность распределения тока при этом методе позволяет защищать внутренние поверхности сложных по конфигурации устройств (насосы, радиаторы и др.). К недостаткам метода можно отнести высокую стоимость оборудования, применение для ограниченного количества металлов и коррозионных сред, необходимость строгого контроля параметров защиты и, конечно, выход из строя системы анодной защиты приводит к чрезвычайному возрастанию скорости коррозии (участок DE на рис. 4.60).

Вопросы для самоконтроля

1. В чём сходство и различие химических и электрохимических процессов?
2. В чём заключается специфичность электрохимических процессов?
3. В чём особенность трёхэлектродной электрохимической ячейки для кинетических исследований?
4. Что такое «капилляр Луггина»?
5. Что такое поляризация?
6. Что такое поляризационная кривая?
7. В чём причины поляризации?
8. В чём различие между стационарными и нестационарными процессами?
9. Что такое системы с распределёнными параметрами?
10. В чём особенности пористых электродов?
11. Каков механизм реакции выделения водорода?
12. Каково основное уравнение диффузионной кинетики?
13. В чём принцип работы вращающегося дискового электрода?
14. Почему у вращающегося дискового электрода равнодо-ступная поверхность?
15. Как работает дисковый электрод с кольцом?

16. Какую информацию дают потенциостатические и гальваностатические измерения в случае диффузионной кинетики?
17. Что такое переходное время?
18. В чём ограничения потенциостатического и гальваностатического методов?
19. В чём сущность потенциодинамического метода?
20. Как зависят потенциал и плотность тока потенциодинамической кривой от условий опыта?
21. Какую информацию можно получить из потенциодинамических измерений?
22. В чём сущность электрохимической импедансной спектроскопии?
23. Что такое диффузионная волна?
24. Что такое импеданс Варбурга?
25. Что такое эквивалентная схема?
26. В чём сущность классической полярографии?
27. Что такое уравнение Ильковича?
28. Что такое дифференциальная полярограмма?
29. Что такое уравнение Тафеля?
30. На чём основана теория замедленного разряда?
31. Что такое ток обмена?
32. Как влияет строение двойного слоя на скорость электродной реакции?
33. В чём особенности электродных реакций с образованием новой фазы?
34. В чём проявляется электрохимический механизм коррозии?
35. Какие бывают виды коррозии?
36. Что такое ингибитор?
37. Чем различаются водородная и кислородная коррозия?
38. Какими методами можно защититься от коррозии?
39. Что такое пассивация?
40. В чём различие плёночной и адсорбционной теории пассивности?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взгляд в будущее

История электрохимии уверенно начала отсчёт своего третьего столетия. В XXI в. электрохимия развивается не менее бурными темпами, чем раньше, и это утверждение справедливо как по отношению к научным исследованиям, так и к развитию электрохимических производств. Присуждение в 2019 г. Нобелевской премии по химии за развитие литий-ионных аккумуляторов явилось важнейшим признанием роли электрохимии в современном мире.

Будучи самостоятельной отраслью науки, электрохимия всё больше приобретает черты междисциплинарной области, связанной с другими разделами химии, биологии, материаловедения и т.д. В частности, именно комплексные исследования в области электрохимического материаловедения определили успех в создании и развитии литий-ионных аккумуляторов.

В то же время всё большее внимание исследователей направлено на создание так называемых «пост-литий-ионных» источников тока, среди которых особое место занимают литий-кислородные аккумуляторы.

Решение этих проблем зависит от развития фундаментальных знаний механизма функционирования кислородного электрода в неводных электролитах. Вообще развитие учения о неводных электролитах стало одним из насущных направлений ближайшего будущего.

По многим прогнозам предполагается, что на смену современной углеводородной энергетике придёт атомно-электрохимическая энергетика, когда за счёт атомной энергии будет производиться огромное количество водорода, который будет использован в топливных элементах для получения экологически чистой электроэнергии.

Развитие этого направления зависит от успехов в исследованиях и разработке электрокатализаторов, что представляет ещё

одно направление электрохимического материаловедения. Одновременно предполагается, что развитие фотоэлектрохимии позволит существенно увеличить масштабы использования солнечной энергии.

Предполагается, что в ближайшем будущем значительно возрастёт использование других возобновляемых источников энергии (ветровой, приливной и т.п.), что приведёт к широкомасштабному производству суперконденсаторов и других электрохимических накопителей энергии.

Последнее время ознаменовалось глубоким проникновением различных физико-химических методов исследования в электрохимическую практику, что позволило получить принципиально новые знания, в том числе на наноуровне.

В электрохимию, как и в другие отрасли науки, проникло компьютерное моделирование, оказывающее мощное воздействие на усовершенствование источников тока и электролизёров.

В любом случае, можно ожидать бурного развития как теоретической электрохимии, так и её прикладных приложений.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

1. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984.
2. Багоцкий, В.С. Основы электрохимии / Багоцкий В.С. – М.: Химия, 1988.
3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебник / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006.

Дополнительный

4. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику: учеб. пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1983.
5. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учеб. пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1987.
6. Фрумкин, А.Н. Кинетика электродных процессов / учеб. пособие / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа. – М.: Изд-во МГУ, 1952.
7. Скорчеллетти, В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1974.
8. Скундин, А.М. Специальные вопросы электрохимии: учеб. пособие / А.М. Скундин, Т.Л. Кулова, О.Ю. Григорьева. – М.: Изд. МЭИ, 2023.
9. Скундин, А.М. Литий-ионные аккумуляторы: учеб. пособие / А.М. Скундин, Т.Л. Кулова, О.Ю. Григорьева. – М.: Изд. МЭИ, 2022.
10. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия: учеб. пособие / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина. – М.: Студент, 2013.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Работа выхода электрона из металлов в вакуум

Вещество	Работа выхода, эВ	Вещество	Работа выхода, эВ	Вещество	Работа выхода, эВ
Ag	4,70	Hg	4,52	Rh	4,75
Al	4,20	In	(3,6–4,09)	Ru	(4,52)
As	4,79–5,11	Ir	(4,57)	Sb	4,08–4,56
Au	4,80	K	2,25	Sc	(3,2–3,33)
B	(4,60)	La	(3,3)	Se	4,86
Ba	2,52	Li	2,49	Si	3,59–4,67
Be	3,92	Mg	3,67	Sm	(3,2)
Bi	4,34	Mn	3,76–3,95	Sn (γ -форма)	4,38
C (графит)	4,45–4,81	Mo	4,20	Sn (β -форма)	4,50
Ca	2,76–3,20	Na	2,28	Sr	2,74
Cd	4,04	Nb	3,99	Ta	4,13
Ce	2,60–2,88	Nd	(3,3)	Te	4,73
Co	4,40	Ni	4,91–5,01	Th	3,35–3,47
Cr	4,60	Os	(4,55)	Ti	4,14–4,50
Cs	1,94	Pb	4,05	Tl	3,68–4,05
Cu	4,36	Pd	(4,98)	U	3,27–4,44
Fe	4,40–4,71	Pr	(2,7)	V	3,77–4,44
Ga	3,96–4,16	Pt	5,30–5,55	W	4,54
Ge	4,66	Rb	2,13	Zn	4,22–4,27
Hf	(3,53)	Re	4,98	Zr	3,96–4,16

Таблица П2

Численные значения фактора $2,3 RT/F$ при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$2,3 RT/F, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$2,3 RT/F, \text{В}$
–20	0,0502	100	0,0739
–10	0,0522	150	0,0839
0	0,0541	200	0,0939
10	0,0561	250	0,1037
20	0,0581	300	0,1136
25	0,0591	400	0,1335
30	0,0601	600	0,1731
50	0,0641	800	0,2128
70	0,0680	1000	0,2424

**Стандартные потенциалы металлических
и газовых электродов при 298 К**

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}$	-3,045
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + e \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,925
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e \leftrightarrow \text{K}$	-2,925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + e \leftrightarrow \text{Cs}$	-2,923
Ra ²⁺ /Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ra}$	-2,916
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e \leftrightarrow \text{Na}$	-2,714
La ³⁺ /La	$\text{La}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{La}$	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,363
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Be}$	-1,847
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,628
V ²⁺ /V	$\text{V}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{V}$	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036
H ⁺ /H ₂	$\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2 \text{H}_2$	+0,000
Ge ²⁺ /Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ge}$	+0,010
Cu ²⁺ /Cu ⁺	$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
O ₂ /OH ⁻	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,521
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799

Окончание табл. ПЗ

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,987
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,200
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e \leftrightarrow \text{Cl}^-$	+1,359
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,691
H_2/H^-	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + e \leftrightarrow \text{H}^-$	+2,200
F_2/F^-	$\frac{1}{2} \text{F}_2 + e \leftrightarrow \text{F}^-$	+2,866

Таблица П4

**Стандартные электродные потенциалы для некоторых
электрохимических процессов в водной среде при 298 К**

Электродная реакция	E^0 , В
$3/2\text{N}_2 + e \leftrightarrow \text{N}_3^-$	-3,09
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,358
$\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\text{I}_{2(\text{ТВ})} + 2e \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Br}_{2(\text{Ж})} + 2e \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,759
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01

Учебное издание

Скундин Александр Мордухаевич

Кулова Татьяна Львовна

Григорьева Оксана Юрьевна

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Учебник

Редактор С.В. Казакова

Компьютерная верстка З.Х. Айнетдиновой

Подписано в печать	25.05.26.	Печать офсетная	Формат 60х90 1/16
Печ. л. 22,25	Тираж 120 экз.	Изд. № 26уК-011	Заказ №

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.

Для заметок