

С. ДЕВИС, А. ДЖЕЙМС

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

A Dictionary of Electrochemistry

C. W. Davies

D.Sc., C. Chem., F.R.I.C.

Professor Emeritus, University of Wales

and

A. M. James

M. A., D. Phil., D. Sc., C. Chem., F.R.I.C.

*Professor of Physical Chemistry, Bedford College,
University of London*

THE MACMILLAN PRESS LTD.

1976

С. ДЕВИС, А. ДЖЕЙМС

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Перевод с английского
С. К. Оганесяна,
канд. хим. наук **В. Н. Павлова**

под редакцией
доктора хим. наук **Л. Г. Феоктистова**

Издательство „Мир“ Москва 1979

Книга представляет собой толковый электрохимический словарь, в котором приведены наиболее важные понятия из области электрохимии и электрохимической технологии. Авторы четко излагают физический смысл описываемого явления и рассматривают области применения данной методики или прибора.

Предназначена для специалистов — химиков, биологов, инженеров-технологов, студентов, а также для специалистов в области информатики и составителей словарей.

Редакция литературы по химии

2603040000

Д $\frac{20503-094}{041(01)-79}$ 94—79

© С. W. Davies and A. M. James, 1976
© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Ярко выраженная в настоящее время тенденция к взаимопроникновению различных дисциплин — подчас весьма далеких друг от друга — приводит, в частности, к тому, что специалист в определенной области вынужден использовать понятия и технику других дисциплин, в которых он не получил систематического образования. Разумеется, стать энциклопедистом — задача заманчивая, но практически осуществить ее трудно, в то же время ориентироваться и тем более правильно использовать непривычные представления в работе — необходимо. Каково же разумное решение проблемы? Конечно, можно обращаться к специальной литературе, однако нередко это может превратиться, выражаясь образно, в попытку напиться из струи брандспойта — так велик поток информации. Это обстоятельство, по-видимому, и привело к мысли о создании пособия, которое в краткой и доступной форме позволяло бы ознакомиться с основными понятиями «чужой», но ставшей необходимой для работы области науки. Следует должным образом оценить инициативу английских авторов С. Девиса и А. Джеймса, составивших настоящий словарь, и мы надеемся, что время, затраченное ими на его написание, позволит многим читателям сэкономить свое время.

Непросто оценить, насколько полно охвачены в этой книге необходимые понятия электрохимии. Специалист-электрохимик, вероятно, удивится, не встретив статей по электрокапиллярным явлениям, теории замедленного разряда-ионизации, потенциалу нулевого заряда, импедансу и т. п. Однако нельзя забывать, что книга адресована не ему, и нам кажется гораздо более существенным то обстоятельство, что биолог может ознакомиться со статьями, скажем, по электроосмосу, ионоселективным электродам и др., металлург — со статьями по электрометаллургии ряда металлов (натрия, алюминия, меди, кальция и пр.), инженер-технолог — со статьей по коррозии и т. д.

При переводе книги было решено придерживаться реально встречающихся в тексте словосочетаний, например «уравнение Нернста» (а не «Нернста уравнение», как часто пишут в указателях). В связи с многозначностью перевода отдельных английских терминов мы старались дать возможно большее число соответствующих русских эквивалентов (например, «cell» имеет несколько значений — ячейка, элемент, ванна, электролизер, а «solion» эквивалентно хемотрону или электрохимическому преобразователю информации и т. д.).

Хотя ценность этого пособия и не вызывает сомнения, оно отнюдь не избавит читателя от необходимости обращения к учебной и специальной литературе в случае углубленного ознакомления с интересующими его вопросами и, надеемся, облегчит вхождение в мало знакомую для него область.

Л. Феоктистов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный словарь как бы дополняет «Словарь по термодинамике» (James A. M., A Dictionary of Thermodynamics, Macmillan, 1976) и предназначен для изучающих химию, а также для работников других отраслей науки. В словаре дано краткое изложение основных понятий электрохимии. Статьи расположены в алфавитном порядке, что позволяет быстро найти ту или иную тему. Неудобства же, связанные с таким расположением, устранены, как мы надеемся, благодаря многочисленным перекрестным ссылкам. Мы не стремились к строгому изложению материала. Уравнения приводятся без выводов, говорится лишь об их применении и ограничениях, что важнее всего с практической точки зрения.

Книга написана в основном для научных работников, обладающих инженерным минимумом знаний по физике. Она будет полезна не только химикам и химикам-технологам, но и физикам, геологам и научным работникам, специализирующимся в области медицины и биологии, поскольку кроме определений различных понятий в ней приводятся также табличные данные; она как бы готовит читателя к более подробному изучению материала по специальной литературе. Хотя книга не была задумана как учебное пособие, мы надеемся, что она найдет место на полках научных библиотек и будет пользоваться спросом у наиболее подготовленных студентов.

Мы признательны д-ру В. Ли из Суррейского университета за идею создания книги, практическую помощь и полезные замечания в процессе подготовки рукописи. Мы искренне благодарны нашим женам за их понимание и терпение, а также д-ру Мэри Лорд за помощь при подготовке рукописи.

*С. Девис
А. Джеймс*

О ПОЛЬЗОВАНИИ СЛОВАРЕМ

Статьи в словаре расположены в алфавитном порядке с отсылками во всех тех случаях, когда имеются другие принятые термины.

Обозначения и сокращения используются в тексте без определения; они поясняются в списке основных обозначений, приведенном в начале книги.

Слова, выделенные курсивом, за которыми следует (см.), отсылают читателя к статье, содержащей дополнительную информацию; в некоторых случаях ссылка на другую статью приводится в круглых скобках. Так, например, в предложении «В *электролизере* (см.) электрическая энергия внешнего источника вызывает желаемую химическую реакцию (см. *электроосаждение металлов, электролиз воды*)» для получения дополнительных сведений читатель отсылается к статьям *электролизер, электроосаждение металлов и электролиз воды*. Слова, выделенные курсивом, например *свободная энергия*, за которыми идет ссылка [15], указывают на соответствующую статью в «Словаре по термодинамике» А. Джеймса (James A. M., A Dictionary of Thermodynamics, Macmillan, 1976).

Более подробную информацию о некоторых терминах можно найти в обычных справочниках. В конце ряда статей даны ссылки на литературу, список которой приводится в конце книги.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

A	— относительная атомная масса; площадь; постоянная в уравнении Дебая—Хюккеля
A	— ампер
B	— постоянная в уравнении Дебая—Хюккеля
C	— емкость; постоянная ячейки
$Кл$	— кулон
D	— коэффициент диффузии
E	— электродвижущая сила
$E(Ок., Вос.), E(X^+, X)$	— электродный потенциал
E_A	— энергия активации
F	— число Фарадея
Φ	— фарада
G	— свободная энергия Гиббса
H	— энтальпия или теплосодержание
$\Gammaц$	— герц
I	— ионная сила; электрический ток
$Дж$	— джоуль
K	— константа равновесия
K_a, K_b	— константы ионизации кислоты и основания
K_w	— константа ионизации воды
K	— кельвин
H	— ньютон
N_A	— число Авогадро
P	— общее давление в системе
Q	— электрический заряд
R	— газовая постоянная; сопротивление
S	— энтропия; коэффициент в уравнении электропроводности Онзагера
T	— температура (в кельвинах)
V	— объем; потенциал

B	— вольт
a	— средний ионный диаметр
a_A, a_B, a_i	— активность компонента А, В или i -го компонента
$a_+, a_-; a_{\pm}$	— активность катиона и аниона; средняя ионная активность
c_A или $[A]$	— концентрация компонента А (в моль/дм ³)
e	— электрон; заряд электрона
g	— гравитационная постоянная
j	— плотность тока
j_0	— плотность тока обмена
k	— постоянная Больцмана
k_1, k_2	— константы скорости реакции
l	— длина
m_A	— моляльность компонента А
$m_+, m_-; m_{\pm}$	— моляльность катиона и аниона; средняя ионная моляльность
n	— число электронов, участвующих в реакции
n_A, n_B	— число молекул А и В в системе
p	— давление пара
p_i	— парциальное давление i -го компонента в системе
s	— растворимость
c	— секунда
t	— время
t_+, t_-	— числа переноса катиона и аниона
u	— подвижность иона
v	— скорость
w_A, w_B	— масса А и В
x_A, x_B	— мольная доля А и В в растворе
z_A, z_B	— зарядовое число ионов А и В
α	— степень ассоциации или диссоциации; коэффициент переноса
β	— коэффициент симметрии
$\gamma_+, \gamma_-, \gamma_i; \gamma_{\pm}$	— коэффициент активности катиона, аниона и i -го компонента; средний коэффициент активности иона
δ	— толщина диффузионного слоя

ϵ	— диэлектрическая проницаемость
ϵ_0	— диэлектрическая проницаемость вакуума (диэлектрическая постоянная)
ϵ_c	— относительная диэлектрическая проницаемость
ζ	— электрокинетический потенциал
η	— перенапряжение; вязкость
θ	— доля поверхности, покрытая адсорбированным веществом (степень заполнения поверхности)
κ	— удельная электропроводность (проводимость)
μ_A, μ_B	— химический потенциал А и В
ν, ν_+, ν_-	— число ионов, катионов и анионов, образующихся из 1 моля электролита
ρ	— плотность; удельное сопротивление
σ	— поверхностная плотность заряда
φ	— работа выхода электрона; разность потенциалов на границе раздела фаз
Δ	— изменение термодинамической функции, например $\Delta X = X_2 - X_1$
Λ	— мольная электропроводность
Ом	— ом

Верхние индексы

^o — стандартное значение

[∞] — значение при бесконечном разбавлении

Нижние индексы

A, B... — вещества А, В...

i — типичная ионная частица *i*

p, V, T, S — постоянные давление, объем, температура и энтропия

+, — — положительный и отрицательный ионы

1, 2	— различные системы или состояния системы
газ, ж, тв.	— газообразное, жидкое и твердое состояния

Другие сокращения

aq	— в разбавленном водном растворе
т. кип.	— температура кипения
т. пл.	— температура плавления
pH	— $-\lg c(\text{H}^+)$
pK	— $-\lg K$
[A]	— концентрация A (в моль/дм ³)
э.д.с.	— электродвижущая сила
Σ	— сумма i членов
\prod_i	— произведение i членов
$\exp(x)$	— экспоненциальная функция переменной $x(e^x)$
e	— основание натуральных логарифмов
$\ln x$	— натуральный логарифм x
$\lg x$	— десятичный логарифм x ($\ln x = 2,303 \lg x$)

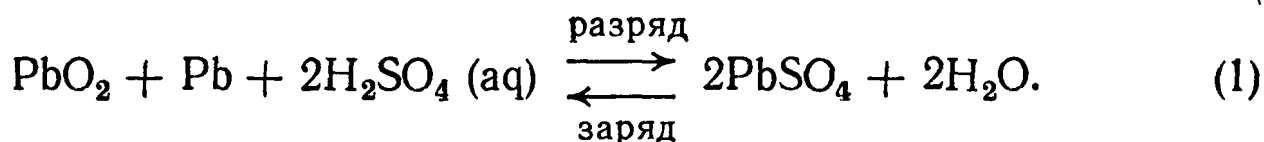
А

АККУМУЛЯТОР

Аккумулятор представляет собой гальванический элемент, который можно перезаряжать, пропуская ток внешнего источника. Многие реакции, пригодные для гальванических элементов и являющиеся химически обратимыми, оказываются непригодными для аккумуляторов, так как после цикла заряд — разряд изменяются те или иные физические условия, например состояние электродов. Кроме того, на практике выбор систем ограничен такими системами, для которых требуется только один электролит. Наибольшее распространение получили свинцовые и щелочные (железо-никелевый и кадмий-никелевый) аккумуляторы, однако в аккумуляторных батареях могут быть также использованы *цинк-серебряный элемент* (см.), *цинк-воздушный элемент* (см.) и марганцовый элемент с щелочным электролитом (см. *сухой элемент*).

Свинцовый (кислотный) аккумулятор

В свинцовом аккумуляторе происходят следующие реакции:



Электроды выполняют в виде решетки из свинцово-сурьмяного сплава (обеспечивающей механическую прочность), ячейки которой заполняются пастой из окиси свинца и свинцового сурика, замешанной на серной кислоте. Для уменьшения разрушения электродов вследствие больших объемных изменений при реакции в их состав добавляются наполнители, а для увеличения пористости — растворимые вещества. Когда эти пластины подвергаются электролизу в серной кислоте, реакция заряда [уравнение (1)]

превращает анодный материал в пористую двуокись свинца, а катодный материал восстанавливается до губчатого свинца. В каждом элементе аккумуляторной свинцовой батареи обычно имеется катод, состоящий из нескольких таких пластин, соединенных параллельно, и входящей в промежутки между ними такой же системы анодных пластин, причем каждая пара пластин разделена тонкой пористой перегородкой из стекловолокна или пластмассы.

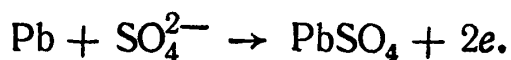
Электролит представляет собой водный раствор серной кислоты. Он расходуется в реакции разряда, и его количество должно быть таким, чтобы не только обеспечивалось протекание реакции разряда, но и была достаточно высокой проводимость разряженного аккумулятора. Чем выше концентрация используемой кислоты, тем легче элемент; однако при очень высоких концентрациях уменьшается электропроводность и повышается точка замерзания. Оптимальная концентрация H_2SO_4 составляет ~ 35 вес. %, и в этом случае в течение всего цикла заряд — разряд проводимость близка к максимальной. Соответствующая плотность равна $\sim 1,26$ и в процессе разряда понижается до 1,1. Это позволяет очень просто определять степень заряженности элемента.

Две электродные реакции изучены в условиях, близких к обратимым:

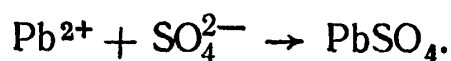
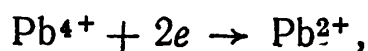
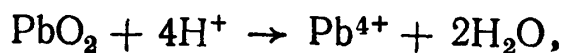


и

(2)



Уравнение (2) можно записать в виде

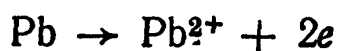


Разность потенциалов, соответствующая электрохимической стадии, определяется выражением

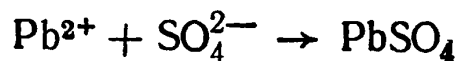
$$E = E^\circ (\text{Pb}^{4+}, \text{Pb}^{2+}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right).$$

Обе концентрации очень малы и почти одинаковы, так что обратимый потенциал (+1,74 В) практически равен потенциалу стандартного электрода Pb(IV)/Pb(II).

На другом электроде для реакций



и



обратимый потенциал выражается как

$$E = E^\circ (\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) + 0,029 \lg [\text{Pb}^{2+}]. \quad (3)$$

Концентрация ионов свинца в серной кислоте, насыщенной сульфатом свинца, равна $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. В этом случае уравнение (3) принимает вид

$$E = -0,126 - (0,029 \cdot 5,3) = -0,28 \text{ В.}$$

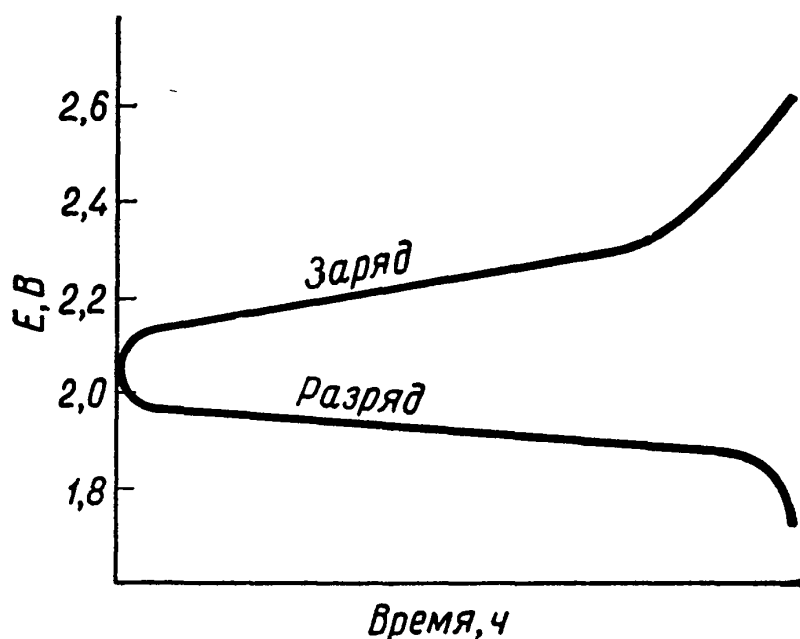


Рис. А. 1. Кривые заряда и разряда для свинцового аккумулятора.

Поэтому рассчитанное значение э. д. с. равно $1,74 + 0,28 = 2,02$ В, что очень близко к экспериментальному.

Типичные кривые заряда и разряда для свинцового аккумулятора показаны на рис. А. 1. При заряде аккумулятора напряжение сначала возрастает, а потом почти не меняется и, наконец, снова резко возрастает, быстро достигая значения, при котором водород и кислород начинают выделяться в свободном виде. Это указывает на завершение процесса заряда. Длительное выделение газа не только приводит к ненужному расходу энергии, но и может спо-

способствовать разрушению пластин. При разряде э. д. с. быстро падает до значения, лежащего немного ниже 2 В, а затем медленно уменьшается до 1,8 В. Аккумулятор должен быть перезаряжен до того, пока не наступит быстрое падение напряжения.

Выход по току, или отдача по емкости, свинцового аккумулятора, т. е. количество электричества, отдаваемое во время разряда, отнесенное к количеству электричества, получаемому в процессе заряда, превышает 90%. Выход по энергии, или к. п. д., дается выражением

$$\frac{(\text{разрядное напряжение}) \cdot (\text{отданное количество электричества})}{(\text{зарядное напряжение}) \cdot (\text{полученное количество электричества})}$$

Эта величина намного меньше 90%, поскольку кривая заряда лежит выше кривой разряда. Зарядное напряжение обязательно должно быть выше, а разрядное — ниже обратимой э. д. с. элемента. Разрядное напряжение можно записать в виде

$$E_{\text{раз}} = E_{\text{обр}} - IR - \eta,$$

где $E_{\text{обр}}$ — обратимая э. д. с., IR — падение напряжения в элементе и η — *перенапряжение* (см.). Аналогично для зарядного напряжения имеем

$$E_{\text{зар}} = E_{\text{обр}} + IR + \eta.$$

Таким образом, выход по энергии приблизительно равен

$$[(E_{\text{обр}} - IR - \eta) / (E_{\text{обр}} + IR + \eta)] \times \text{выход по току.}$$

Он составляет 75—85% в зависимости от выбранных условий. Поскольку внутреннее сопротивление элемента мало, главная причина уменьшения выхода по энергии обусловлена двумя членами, содержащими перенапряжение η . Основной вклад вносит *концентрационное перенапряжение* (см.), особенно когда поры электрода частично заблокированы осажденным сульфатом свинца.

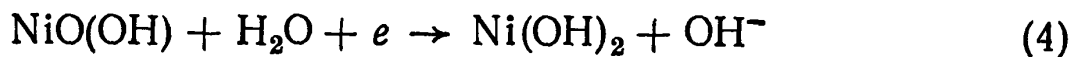
В заряженном свинцовом аккумуляторе заряд не сохраняется бесконечно долго. Потеря заряда в среднем составляет приблизительно 1% в сутки. Такой саморазряд обусловлен различными причинами. На положительной пластине возможны потери двуокиси свинца вследствие локального взаимодействия со свинцом электродной ре-

щетки. Кроме того, те участки свинцового электрода, которые содержат примесь какого-либо металла, подвержены электрохимической коррозии. Чтобы уменьшить коррозию, для поддержания постоянного уровня электролита необходимо добавлять лишь дистиллированную воду.

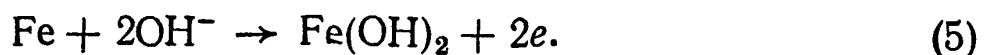
Когда свинцовый аккумулятор работает, давая ток, сульфат свинца осаждается в очень мелкозернистой форме в порах и на поверхностях электродов. Когда же он выключен, мелкозернистый слой рекристаллизуется и возникают более крупные кристаллы, которые могут закупоривать поры, уменьшая таким образом поверхность электрода, или отрываться от электродов и падать на дно аккумулятора. Такой процесс, называемый сульфатацией, является основной причиной выхода аккумуляторов из строя. Чтобы уменьшить этот эффект, нужно следить за тем, чтобы аккумулятор не простаивал в частично разряженном состоянии.

Щелочные аккумуляторы

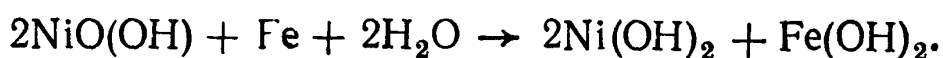
В таких аккумуляторах на одной пластине происходит восстановление трехвалентного никеля до двухвалентного, а на другой — растворение железа или кадмия. Электролит, представляющий собой 20%-ный раствор гидрооксида калия, в процессе реакции не расходуется. Небольшие добавки гидрооксида лития улучшают работу аккумулятора. На электродах протекают следующие реакции:



и



Суммарная реакция записывается в виде



При записи реакций для кадмий-никелевых аккумуляторов Fe заменяют на Cd. Поскольку все вещества, участвующие в реакции, нерастворимы в воде, электролит почти не меняется в процессе работы аккумулятора; он лишь становится более концентрированным в результате связывания воды.

В разряженном состоянии аккумулятора активными веществами являются гидроокиси никеля(II) и железа(II). Они плохо проводят ток, поэтому $\text{Ni}(\text{OH})_2$ смешивают с графитом или порошкообразным металлическим никелем и заполняют этой смесью отверстия перфорированной стальной пластины, которая служит положительным электродом. Отверстия отрицательной пластины заполняют смесью тонких порошков гидроокиси железа(II) и железа. Можно добавить небольшое количество окиси ртути(II), которая после восстановления образует проводящую пленку ртути. Заряд такой системы происходит по реакциям, обратным реакциям (4) и (5). Окисление железа во время разряда может идти дальше до трехвалентного состояния, но этот процесс не очень интенсивен, пока выделяется гидроокись железа(II), и нежелателен, поскольку окись железа(III) трудно восстанавливается.

Щелочные аккумуляторы значительно легче свинцовых, но дают более низкие напряжения. Рабочее напряжение железо-никелевого аккумулятора составляет приблизительно 1,3—1,2 В; для кадмиевого аккумулятора оно несколько меньше. Для щелочного аккумулятора выходы по току меньше, чем для свинцового, а вследствие значительно большей разности между зарядным и разрядным напряжениями выход по энергии составляет только 55—66%. Но зато щелочные аккумуляторы меньше боятся механической тряски, имеют большой срок службы, могут систематически работать с перегрузкой и не выходят из строя при хранении в разряженном состоянии. Электролит щелочного аккумулятора поглощает CO_2 из атмосферы, в результате чего уменьшается его проводимость, поэтому электролит приходится время от времени обновлять.

См. также [21, 23].

АКТИВАЦИОННОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Во всяком электролитическом процессе часть потребляемой энергии затрачивается на преодоление внутреннего сопротивления элемента. Если это сопротивление обозначить через $R_{\text{Ом}}$, а ток — через I А, то соответствующее падение напряжения в растворе будет равно $\Delta E = IR$ В. Кроме

того, на каждом электроде возникает *концентрационное перенапряжение* (см.).

Остальная часть разности между внешним напряжением и равновесной э. д. с. E° для реакции в элементе называется активационным перенапряжением. Оно также складывается из отдельных величин для двух электродных процессов:

$$E = E^\circ + IR + \eta_{\text{конц}} (\text{катод}) + \eta_{\text{конц}} (\text{анод}) + \eta_{\text{акт}} (\text{катод}) + \eta_{\text{акт}} (\text{анод}).$$

Можно рассматривать отдельно два электродных потенциала (см. *напряжение разложения*), опуская член IR , и тогда для катода можно написать

$$\Delta E = E^\circ - E = \eta_{\text{конц}} + \eta_{\text{акт}}.$$

Если концентрационное перенапряжение можно не принимать во внимание, то $\Delta E = \eta_{\text{акт}}$. То же самое относится и к аноду.

Измеренные таким путем значения электродных потенциалов изменяются в широком диапазоне. В случае быстрых реакций, например для осаждения многих металлов, ток велик, даже если катодный потенциал лишь незначительно превышает свое равновесное значение. В случае же других реакций, особенно таких, в которых выделяются газы, чтобы получить достаточно большие токи, требуются высокие перенапряжения. По-видимому, в таких случаях в механизме разряда существует медленная стадия, которая обуславливает накопление электронов на катоде в стационарных условиях (постоянный ток).

Перенапряжение водорода

Перенапряжение водорода (или водородное перенапряжение) было предметом интенсивных исследований. При разряде водорода в растворах HCl при плотности тока 10^{-7} A/m^2 измерения перенапряжения показали, что оно изменяется от $\eta = 0,01$ В на платинированной платине до $\eta = 1,0$ В на ртути — «металле с высоким перенапряжением». Это указывает на то, что сам электрод играет очень важную роль в процессе.

Общее соотношение между плотностью тока и электродным потенциалом было выведено Тафелем в 1905 г. (уравнение Тафеля):

$$j = \text{const} \cdot \exp(-A\eta),$$

где A — константа. Если вспомнить, что величина j представляет собой скорость реакции, то налицо поразительное сходство с уравнением Аррениуса $k = \text{const} \cdot \exp(-E_A/RT)$. Кроме того, Тафель показал, что в случае разряда водорода на ртутном электроде множитель A равен $F/2RT$; поэтому для данного процесса уравнение Тафеля можно записать в виде

$$j = \text{const} \cdot \exp(-F\eta/2RT),$$

где величина с размерностью энергии ($F\eta/2$) Дж соответствует энергии активации E_A в теории скоростей термохимических реакций и представляет собой энергию на один моль, необходимую для преодоления энергетического барьера на пути реакции, т. е. для образования переходного состояния. Однако множитель $\frac{1}{2}$, введенный Тафелем, не имел ясного смысла; как было показано позднее, в других случаях множитель может быть иным. Поэтому уравнение Тафеля в общем виде записывается как

$$j = \text{const} \cdot \exp(\alpha F\eta/RT), \quad (1)$$

где α — так называемый коэффициент переноса.

Прологарифмируем уравнение (1):

$$\lg j = \lg(\text{const}) + 2,303(\alpha F\eta/RT). \quad (2)$$

Таким образом, результаты измерения j и η можно выразить простой формулой

$$\eta = a + b \lg j, \quad (3)$$

где a и b — константы (тафелевские постоянные), а η — положительная величина, т. е. для катодного процесса $\eta = E^\circ - E$.

Типичный тафелевский график показан на рис. А.2. Между X и Y выполняется соотношение Тафеля. Если не допустить возникновения концентрационного перенапряжения, то эта линейная зависимость может сохраняться до очень высоких плотностей тока. Однако при очень низ-

ких плотностях тока график должен отклоняться от линейной зависимости и асимптотически приближаться к пределу $\eta = 0$ при $j = 0$ ($\lg j = -\infty$). Наклон прямой ХУ дает значение b из уравнения (3) и позволяет вычислить a [$b = 2,303 RT/\alpha F$ из уравнения (2)]. Если прямую экстра-

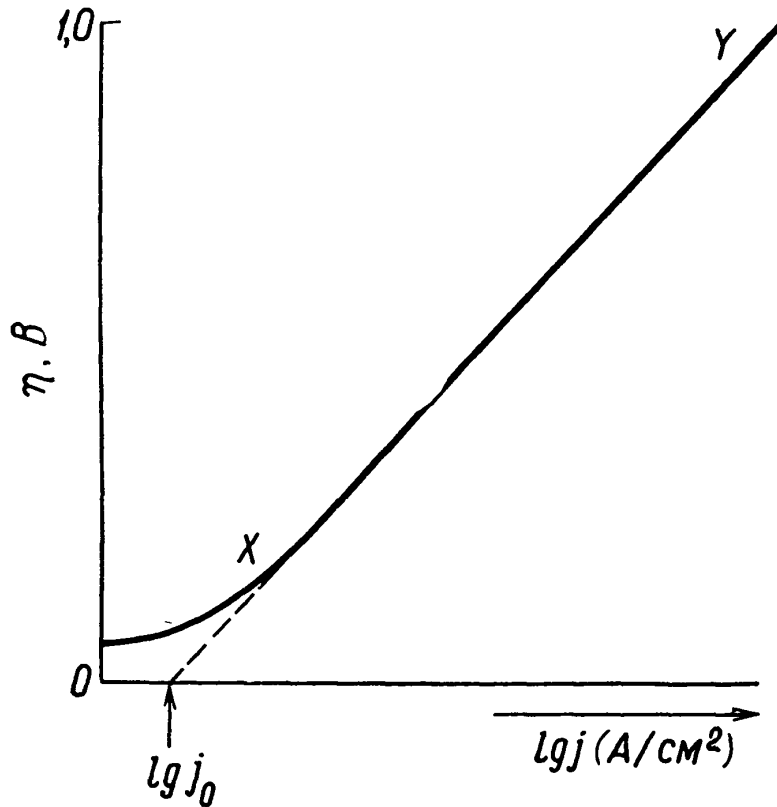


Рис. А.2. Графическое представление уравнения Тафеля.

полировать к $\eta = 0$, то получается показанное на рисунке значение $\lg j_0$. Величина j_0 называется плотностью *тока обмена* (см.). Это — важная величина, которая позволяет лучше понять сущность активационного перенапряжения и механизмов электродных реакций (см.).

См. также [4, 10].

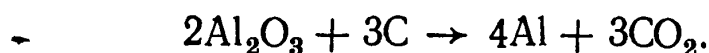
АКТИВНОСТЬ

См. [15].

АЛЮМИНИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Алюминий в больших количествах получают путем электролиза окиси алюминия Al_2O_3 , растворенной в подходящем расплавленном электролите, в электролизере с гра-

фитовыми анодами. Суммарную реакцию приблизительно можно записать в виде



Кислород разряжается на аноде, соединяясь с углеродом электрода; для протекания этой реакции требуется 12 фарадей электричества. Теоретическое напряжение разложения для этой реакции составляет около 1,2 В, поскольку большая часть энергии, необходимой для разложения окиси алюминия, заимствуется из той энергии, которая выделяется при окислении углерода.

Выбор указанной системы объясняется рядом причин. Электродный потенциал алюминия слишком отрицателен, чтобы его можно было бы выделять из водных растворов. Если взять расплавленный хлорид, то он практически не проводит электричества и, кроме того, у него низкая температура возгонки; другие простые соединения алюминия непригодны, потому что они вступают в анодные реакции.

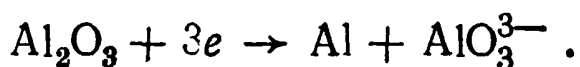
Окись алюминия плавится при 2000°C, и при такой температуре было бы практически невозможно работать. Но она растворяется в криолите Na_3AlF_6 , образуя эвтектическую смесь, содержащую около 10% Al_2O_3 , которая плавится ниже 1000°C. Температуру плавления можно еще больше понизить, добавив другие соли. Последние не должны увеличивать плотность расплава выше 2,3 — плотности расплавленного алюминия, поскольку выделяющийся алюминий собирается на дне электролизера, что предохраняет его от окисления. Добавляют обычно фторид магния и до 5% фторида кальция. При этом рабочая температура не намного превышает 900°C.

Экономически не выгодно получать неочищенный алюминий и затем его очищать. Поэтому для электролиза берется очень чистый Al_2O_3 , причем аноды также должны быть чистыми и беззольными. Образующийся алюминий имеет 99,7% чистоты и содержит следы различных примесей, в основном железа и кремния. [Из такого алюминия можно получить еще более чистый металл путем *электролитической очистки* (см.) в ванне того же типа. Сам алюминий ионизируется на аноде с выходом по току 100%.]

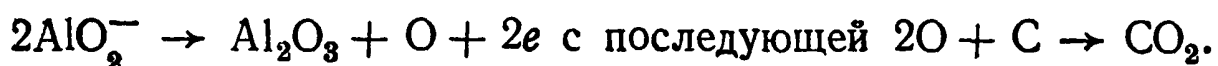
Электролизеры представляют собой стальные ванны с графитовой футеровкой, которая служит катодом. Расплав-

ленный алюминий собирается на дне ванны, откуда его можно выпускать. Над алюминием находится расплавленный электролит, в который погружены графитовые аноды и на поверхности которого имеется корка застывшего электролита. Окись алюминия расходуется в процессе электролиза, и ее периодически добавляют. Когда концентрация окиси сильно понижается, электропроводность расплава быстро уменьшается, что служит сигналом. Тогда на поверхность высыпают тонкую порошкообразную окись алюминия, и она быстро растворяется, продавив твердую корку.

Точный состав электролита неизвестен. В него входит большое число компонентов: AlO_2^- , AlF_6^{3-} и другие кислородные и фтористые соединения алюминия, а также Na^+ , Al^{3+} и F^- . Поэтому основные катодные и анодные реакции тоже точно не известны. Простейшей катодной реакцией должна быть реакция



Разряд фторида и его комплексных ионов на аноде вряд ли возможен, так что в реакции, вероятно, участвует AlO_2^- или AlO_3^{3-} , например



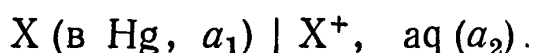
Выход по току такого процесса составляет приблизительно 80%, что обусловлено наличием металлического «облака», уходящего с катода. Дело в том, что в прикатодном двойном слое содержатся ионы натрия в очень высоких концентрациях, причем небольшая часть этих ионов, по-видимому, разряжается и уходит с поверхности катода в виде мельчайших пузырьков натриевого пара с небольшими включениями алюминия. «Облако» металла диффундирует или электрофоретически мигрирует к аноду, где и окисляется двуокисью углерода. Такое объяснение подтверждается анализом газов, выделяющихся на аноде, которые содержат 30% или более окиси углерода.

См. также [21, 23].

АМАЛЬГАМНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Амальгамный электрод является разновидностью электрода металл — ион металла, в котором металл находится в форме амальгамы (т. е. растворен в ртути), а не в чистом виде. Для создания электрического контакта используется платиновая проволока. Реакция, протекающая на амальгамном электроде, идентична реакции на металлическом электроде; ртуть в реакции не участвует (т. е. ведет себя как инертная среда). Вообще потенциалы амальгамных электродов более воспроизводимы, чем потенциалы твердых металлических электродов, которые чувствительны к поверхностным примесям и механическим деформациям в кристаллическом твердом теле.

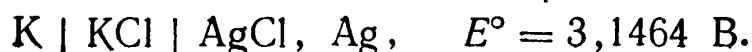
Вклад амальгамного электрода в э.д.с. элемента зависит от активности металла в амальгаме, а также от активности иона металла в растворе; схематически амальгамный электрод можно представить в виде



Ценность амальгамных электродов состоит в том, что они позволяют использовать в качестве электродов такие активные металлы, как Na и K. При очень низких концентрациях этих металлов можно получить воспроизводимые, обратимые потенциалы. Лучше всего использовать капельные электроды, в которых амальгама медленно капает в электролит, так что поверхность электрода всегда остается свежей. Потенциал амальгамного электрода сравнивают с потенциалом чистого металла, помещая оба в раствор электролита в растворителе, который не действует на чистый металл (например, в этиламинe). Так, чтобы определить $E^\circ(K^+, K)$, берут сумму стандартных э.д.с. двух элементов



которая эквивалентна стандартной э.д.с. гипотетического элемента



Следовательно,

$$E^{\circ}(\text{K}^+, \text{K}) = 3,1464 - 0,2224 = 2,9240 \text{ В.}$$

См. также Концентрационная цепь; [14].

АМПЕР

Ампер (А), одна из шести основных единиц системы СИ,— сила неизменяющегося тока, который, проходя по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малого кругового сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 м один от другого, вызывал бы между этими проводниками силу, равную $2 \cdot 10^{-7}$ Н на каждый метр длины.

Международный ампер — это сила тока, при прохождении которого через стандартный раствор нитрата серебра осаждается 1,11800 мг серебра в секунду.

Размерность силы тока такова: $\varepsilon^{1/2} m^{1/2} l^{3/2} t^{-2}$.

См. также Электрические единицы измерения.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Когда реакция вблизи электрода происходит в присутствии большого избытка *индифферентного (фонового) электролита* (см.), вещество, участвующее в реакции, диффундирует к электроду и при больших перенапряжениях достигается плотность *предельного тока* (см.) для данной реакции. Эта величина пропорциональна объемной концентрации электроактивного вещества и потому может служить ее мерой. При амперометрическом титровании в исследуемый раствор погружают соответствующий электрод, например вращающийся платиновый электрод, и по-

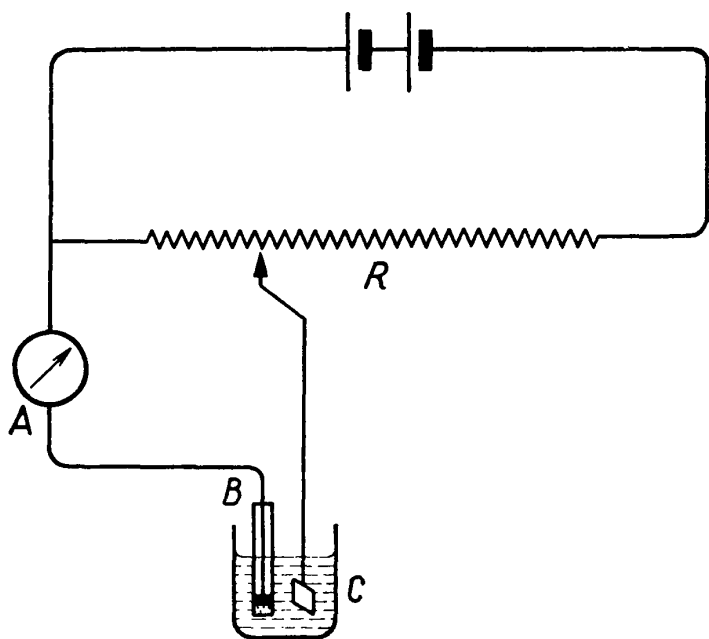


Рис. А.3. Схема установки для амперометрического титрования.

R — реостат; A — микро- или миллиамперметр; C — реакционный сосуд; B — электрод сравнения.

дают на него постоянное напряжение относительно электрода сравнения (рис. А.3). Затем добавляют соответствующий реагент, как при обычном объемном титровании; при каждом добавлении реагента предельный ток падает. В конечной точке титрования предельный ток равен нулю и не меняется при последующих добавках реагента, если титруемый раствор и напряжение выбраны так, что в конечном растворе не происходят другие электродные реакции. В идеальном случае кривая титрования, т. е. график зависимости тока от количества добавленного реагента, должна состоять из двух прямых линий, пересекающихся в конечной точке титрования.

Такой метод имеет много общего с *кондуктометрическим титрованием* (см.): а) необходимо учитывать объем добавленного реагента, если мы хотим, чтобы ветви кривой титрования представляли собой прямые линии; б) конечную точку титрования получают экстраполяцией ветвей, и можно определить ее очень точно; в) небольшие отклонения от линейности, которые возможны вблизи конечной точки, не влияют на точность измерения. Вещества, не подвергающиеся электролитическому восстановлению или окислению (в условиях эксперимента), могут быть оттитрованы реагентом, участвующим в электродной реакции после достижения конечной точки. В этом случае вторая ветвь кривой титрования будет линией, идущей вверх из нулевой точки первой ветви.

См. также [5, 18].

АМПЕРОСТАТ

Амперостат или гальваностат — прибор, предназначенный для поддержания постоянного тока в ячейке независимо от разности потенциалов между электродами.

Простая схема, которая обеспечивает постоянство тока с точностью не ниже 1%, показана на рис. А.4. Последовательно с ячейкой (сопротивление r) соединяется большое сопротивление R , а источником тока служит высоковольтная батарея (напряжение V). По закону Ома, $I = (V + \Delta E)/(R + r)$; небольшие изменения падения напряжения ΔE на ячейке и ее сопротивления r оказывают пренебрежимо малое влияние на силу тока. Более сложные электрон-

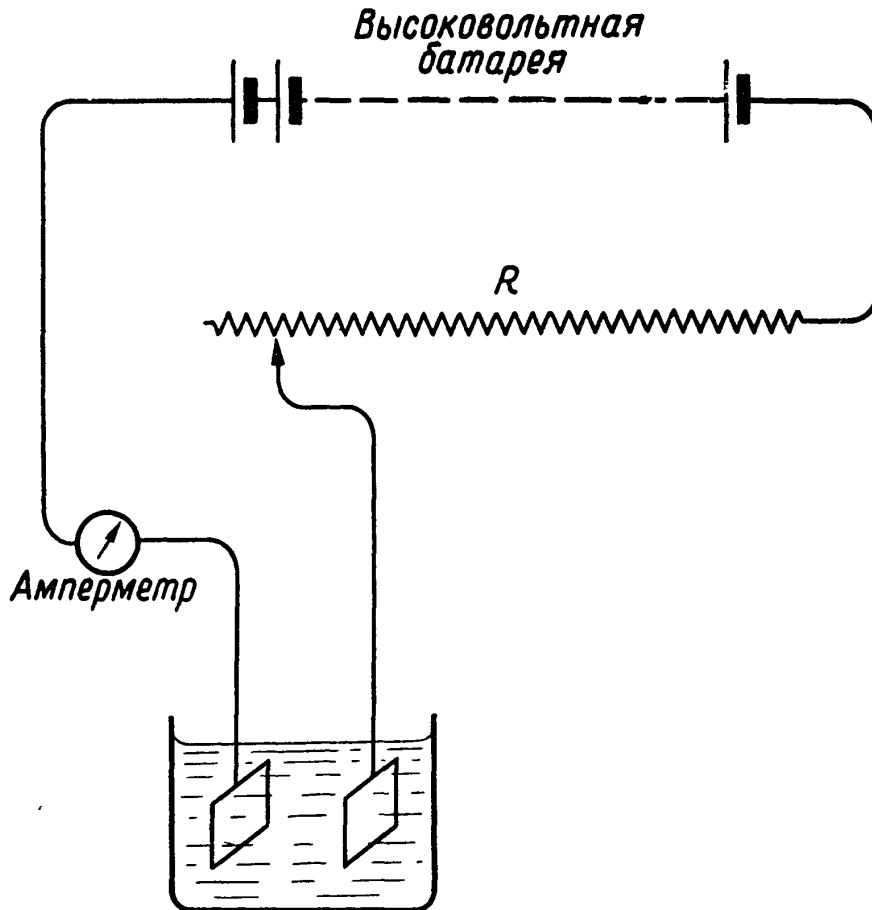


Рис. А.4. Цепь для измерений при постоянном токе.

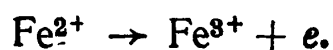
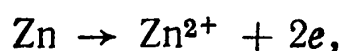
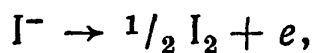
ные регуляторы автоматически поддерживают заданное значение тока с точностью 0,1%.

АНИОН

Анион — отрицательно заряженный ион, например Cl^- . При пропускании тока через раствор электролита анионы движутся к положительному электроду — *аноду* (см.).

АНОД

Анод представляет собой положительный полюс гальванического элемента. Электроны выходят из элемента через анод и движутся во внешней цепи к *катоду* (см.). В электролите анионы притягиваются к аноду. На этом электроде происходят реакции окисления, например



АНОДИРОВАНИЕ

Анодирование представляет собой процесс образования окисных (и хлоридных) пленок или покрытий на некоторых металлах путем электролиза в соответствующем растворе. При подаче электрического напряжения на электролизер, в котором обрабатываемое металлическое изделие служит анодом, в окислительных условиях поверхность металла превращается в окисел. Окисная пленка, по существу, составляет одно целое с металлом. При анодировании могут изменяться такие свойства, как коррозионная стойкость и сопротивление истиранию пленок, их твердость и внешний вид, а также отражательные и излучательные характеристики.

См. также Коррозия; Хлорсеребряный электрод.

Б

БАТАРЕЯ

См. Аккумулятор.

БЕРИЛЛИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Бериллий получают электролизом расплавленной смеси хлоридов натрия и бериллия. Анод делают из графита, катод представляет собой никелевый сосуд, в котором проводят электролиз. Рабочая температура составляет около 670 К. При этой температуре бериллий остается твердым, и его периодически удаляют со стенок сосуда.

БИПОЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОД

В некоторых электролитических процессах, например при *электролизе воды* (см.), между катодом и анодом помещают металлические пластины, не соединенные с электрическим источником питания. Под действием электрического поля анионы перемещаются к этим биполярным электродам и разряжаются; высвободившиеся при этом электроны про-

ходят через пластины и инициируют катодную реакцию на противоположной поверхности. По сравнению с устройством, состоящим из ряда последовательно соединенных электролизеров, такая система выгоднее в конструктивном отношении и позволяет устранить контактные сопротивления.

БЛЕСКООБРАЗОВАТЕЛИ

Блескообразователи представляют собой следовые добавки органических соединений в солевые растворы, которые используются в ваннах, предназначенных для *электроосаждения металлов* (см.) [в *гальванопластике и гальваностегии* (см.)] или их *электролитической очистки* (см.). Эти соединения влияют, главным образом за счет адсорбционных процессов, на рост кристаллов осажденного металла. Блескообразователи способствуют а) превращению крупнокристаллического осадка в микрокристаллический, б) уменьшению образования бугристых осадков, в) изменению структуры осадка, г) усилению блеска покрытия, д) изменению состава покрытий из сплава и е) увеличению твердости электролитического осадка.

Так, при добавлении клея в кислую ванну, используемую для электроосаждения цинка и кадмия, уменьшаются размеры кристаллитов и образуется более гладкое покрытие. Для получения блестящего цинкового покрытия в щелочные ванны из цианистого цинка добавляют клей в сочетании с другими органическими соединениями; такое покрытие применяется для защиты от коррозии изделий из черного металла. Несомненно, что именно большое сродство крупных белковых молекул к поверхностям влияет на рост осадка.

Блескообразователи имеют важное значение при нанесении декоративных, а также коррозионностойких покрытий, например блестящего никелевого или никельхромового покрытия. В этом случае действие блескообразователей более специфично, более устойчиво и более контролируемо, чем в случае применения блескообразователя коллоидного типа; они характеризуются наличием ненасыщенных связей, например в диметилфумарате.

БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

См. [15].

В

ВАГНЕРОВСКОЕ ЗАЗЕМЛЕНИЕ

См. Электропроводность.

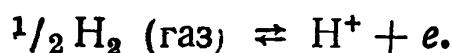
ВНУТРЕННИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ

В процессе внутреннего электролиза, который представляет разновидность *электровесового анализа* (см.) или *кулонометрии* (см.), определяемое вещество участвует в работе гальванического элемента. Например, при определении иона меди(II) в раствор погружают электроды из Pt и Zn. Если их соединить через внешнюю цепь, то получится элемент Даниэля, в котором протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, причем ионы цинка переходят в раствор, а медь осаждается на платиновом электроде. Ток изменяют с помощью переменного сопротивления; раствор необходимо перемешивать. После окончания осаждения меди, когда начнется выделение водорода, катод промывают и взвешивают.

Если продукты внутреннего электролиза растворимы, то вместо взвешивания электродов измеряют количество прошедшего электричества и по закону Фарадея рассчитывают число молей прореагировавшего вещества.

ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Если на платиновую пластинку нанести платиновую чернь, насыщенную газообразным водородом, и погрузить в раствор, содержащий H^+ -ионы, то она ведет себя как металлический электрод



Электродный потенциал (см.) в этом случае выражается

уравнением

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+) \cdot (101\,325)^{1/2}}{[p(\text{H}_2), \text{Н/м}^2]^{1/2}}.$$

При определении потенциалов электродов потенциал стандартного водородного электрода, в котором $p(\text{H}_2) = 1$ атм

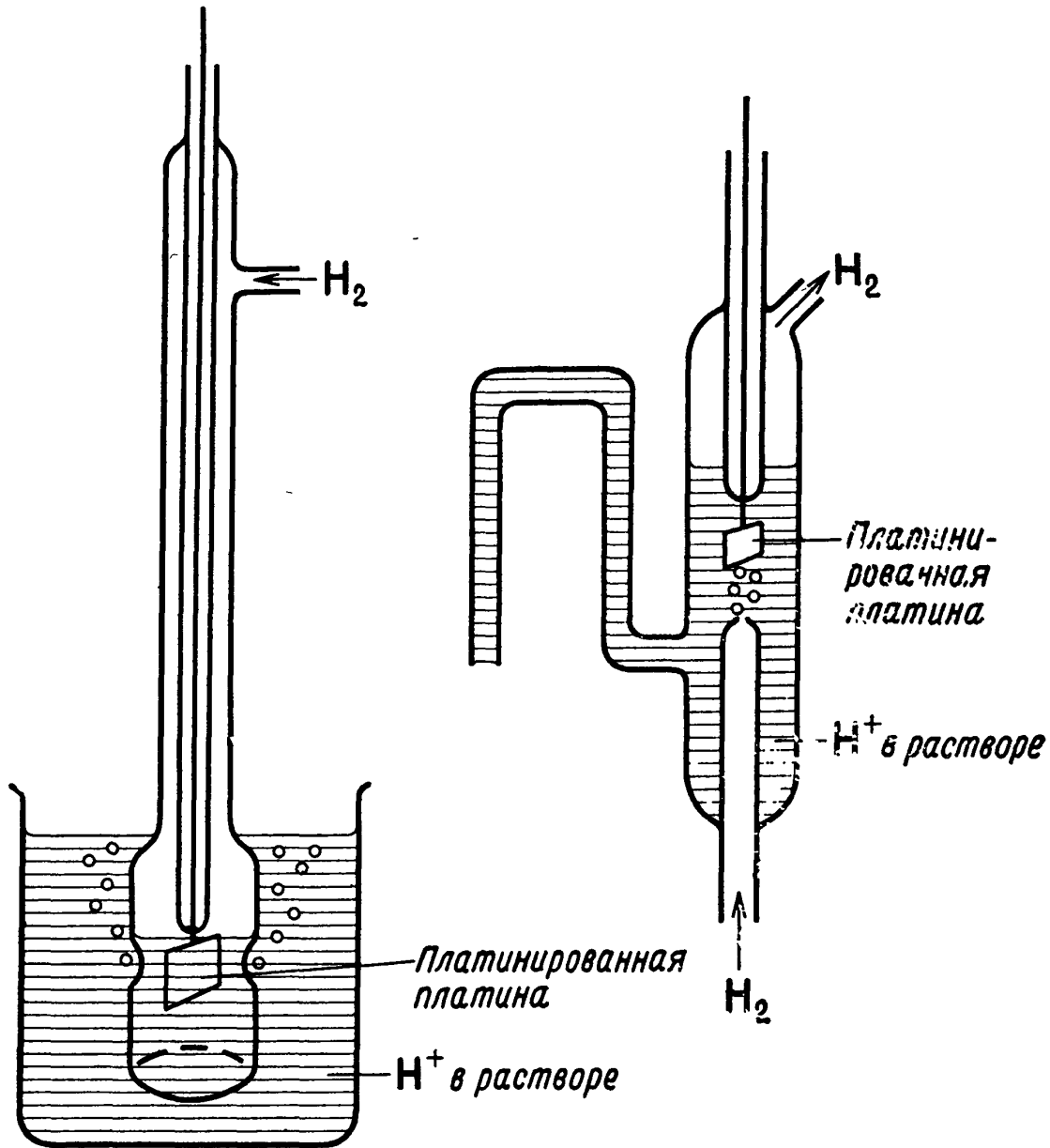


Рис. В.1. Типичные формы водородного электрода.

(101 325 Н/м²) и $a(\text{H}^+) = 1$, условно принимают за нуль, т. е. $E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0$ и, следовательно,

$$E(\text{H}^+, \text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+) \cdot (101\,325)^{1/2}}{[p(\text{H}_2), \text{Н/м}^2]^{1/2}}.$$

Устройство платинового электрода показано на рис. В.1. Пластика из платинированной платины (площадью 2 см²)

присоединена к платиновой проволоке, впаянной в стеклянную трубочку и служащей контактом. Водород поступает через более широкую трубку и барботируется через исследуемый раствор.

В качестве источника газообразного водорода обычно пользуются баллоном с водородом (под давлением). Водород пропускают сначала через склянку, содержащую щелочной раствор пирогаллола, где он очищается от следов кислорода, а затем через разбавленную серную кислоту, воду и раствор того же состава, что и исследуемый раствор (чтобы концентрация исследуемого раствора в элементе оставалась постоянной).

При измерениях через раствор, находящийся в элементе, составленном из водородного электрода и электрода сравнения, с постоянной скоростью пропускают водород до установления постоянной э.д.с. (10—15 мин), после чего э.д.с. уже не зависит от скорости пропускания водорода.

К преимуществам водородного электрода относятся высокая точность и воспроизводимость результатов во всей области рН (0—14), отсутствие солевой ошибки (т. е. не наблюдается изменения рН при изменении ионной силы раствора), низкое электрическое сопротивление, что позволяет работать с обычными потенциометрами.

Водородный электрод имеет следующие недостатки: его нельзя использовать в присутствии воздуха, кислорода, окислителей и восстановителей; кроме того, платиновая чернь со временем загрязняется и ее надо часто обновлять; такая поверхность электрода быстро отравляется алкалоидами, цианидами, соединениями мышьяка и сурьмы, а также адсорбирующимися на ней коллоидами.

См. также [11, 14].

ВОЛЬТ

Вольт (размерность: $\text{e}^{-1/2} \text{m}^{1/2} \text{l}^{1/2} \text{t}^{-1}$; единицы: $\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$ или $\text{Дж} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) — единица электродвижущей силы, представляющая собой разность потенциалов, необ-

ходимую для прохождения тока в 1 А через сопротивление в 1 Ом.

ВОЛЬФРАМОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

Вольфрамовый электрод можно использовать для определения концентрации ионов водорода; кривая зависимости E от рН для вольфрамового электрода линейна в области рН 4—9, но его можно откалибровать и для работы в области рН 2—12. Кривая E — рН для молибденового электрода, которая получается аналогичным образом, линейна в области рН 3—13. Оба электрода отравляются водородом (обратимо) и ионами меди (необратимо). Они надежно работают, только если их регулярно очищать.

ВЫХОД ПО ТОКУ

Выход по току — это процент полного тока, который в данном электролитическом процессе фактически идет на получение нужного продукта. Предположим, например, что при прохождении 0,01 фарадея электричества через раствор соли серебра на катоде осаждается 1,0540 г серебра. Теоретически должно выделиться $A/100 = 1,0788$ г, где A — относительная атомная масса серебра. Поэтому выход по току для реакции осаждения серебра составляет $105,4/1,0788 = 97,7\%$, а 2,3% тока расходуется на побочные реакции.

Выход по току аккумуляторной батареи, например свинцового аккумулятора, определяется выражением

$$\frac{q_1}{q_2} 100,$$

где q_1 — количество электричества, отдаваемое батареей при разряде, а q_2 — количество электричества, получаемое при заряде; эту величину называют также отдачей по емкости.

Г

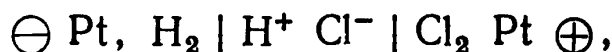
ГАЗОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

Газовый электрод — это *электрод* (см.), в котором в качестве одного из компонентов электродной пары используется газ, например водород или хлор. Газ адсорбируется на химически инертном электроде, что способствует передаче электронов через границу раздела; как правило, используют платинированную платину, которая к тому же катализирует электродную реакцию.

Электродный потенциал (см.) зависит от давления газа и активности ионов в растворе. Так, для хлорного электрода

$$E(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) + \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}(\text{Cl}_2)}{a(\text{Cl}^-)},$$

и в комбинации с водородным электродом получаем элемент



в котором при прохождении 1 фарадея электричества осуществляется реакция



приводящая к образованию 1 грамм-молекулы HCl; при этом

$$\begin{aligned} E(\text{элемент}) &= E(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = \\ &= E^\circ(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{Cl}_2)}{p(\text{H}_2)}. \end{aligned}$$

См. также [7, 14].

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент (ячейка) представляет собой ряд проводящих фаз, находящихся в контакте одна с другой; обычно это металлические электроды и один или несколько жидких электролитов. На каждой межфазной границе, разделяющей две или большее число фаз, различающихся

по составу, возникает разность потенциалов. Э.д.с. элемента равна алгебраической сумме всех этих межфазных потенциалов, включая возможные контактные разности потенциалов. Э.д.с. элемента — это разность потенциалов между двумя одинаковыми металлами — концами цепи проводящих фаз.

Различают следующие типы элементов:

а) *Первичный гальванический элемент* (см.) — это устройство, в котором для получения электрической энергии используется самопроизвольная химическая реакция. Он действует как источник электрической энергии до тех пор, пока не израсходуются соответствующие вещества. В качестве примеров можно привести *элемент Даниэля* (см.), *сухой элемент* (см.) и *ртутный элемент* (см.).

В *электролизере* (см.) в отличие от первичного элемента происходит обратный процесс: электрическая энергия внешнего источника вызывает желаемую химическую реакцию (см. *электроосаждение металлов, электролиз воды*).

б) Вторичный элемент, или *аккумулятор* (см.), действует как первичный элемент до тех пор, пока не разрядится, затем его перезаряжают от внешнего источника тока и он возвращается в первоначальное состояние. В процессе заряда вторичный элемент функционирует как электролитическая ячейка (электролизер).

Первичные и вторичные элементы могут быть последовательно соединены в батарею, которая дает более высокие напряжения, чем отдельный элемент.

в) *Топливный элемент* (см.), или электрохимический генератор энергии, представляет собой первичный элемент, в который непрерывно вводятся реагенты и из которого непрерывно выводятся продукты реакции; поэтому теоретически этот элемент может работать неограниченно долгое время.

г) *Обратимый гальванический элемент* (см.) специально предназначен для термодинамических и некоторых других измерений. В любом первичном элементе изменения свободной энергии для данной химической реакции в принципе могут преобразовываться в электрическую энергию, но на практике всегда возникают потери энергии, обусловленные «трением» как в электролите (сопротивление), так и на электродах [*перенапряжение* (см.)]. В обратимых эле-

ментах таких потерь можно избежать, измеряя потенциометрически максимальную э.д.с., к которой должна приводить токообразующая реакция в термодинамически обратимых условиях. Поэтому при конструировании обратимых гальванических элементов основное внимание уделяется не удобству их использования в качестве источников электричества, а воспроизводимости и химической чистоте их составных частей (см. *термодинамика гальванических элементов*).

д) В концентрационном элементе (см. *концентрационная цепь*) появление э.д.с. обусловлено наличием разности концентраций одного или большего числа реагентов вблизи поверхности электродов.

См. также Обратимый гальванический элемент; [7, 14, 22].

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА

В процессе гальванопластики на матрицу, сделанную из металла или другого материала, например пластмассы с проводящим покрытием, методом электролитического осаждения наносят толстый слой металла, который затем отделяют от матрицы; таким образом получают точную копию ее поверхности. Данный процесс представляет собой вид *гальваностегии* (см.) и не содержит новых принципов. Он применяется для изготовления гальваностереотипов (копий форм высокой печати) путем электролитического осаждения меди на пластмассовый лист с соответствующим вдавленным рисунком, а также для изготовления (по сходной технологии) штампов грампластинок.

ГАЛЬВАНОСТАТ

См. Амперостат.

ГАЛЬВАНОСТЕГИЯ

Гальваностегия — нанесение защитных или декоративных металлических покрытий толщиной 10^{-2} — 10^{-1} мм электролитическим осаждением (см. *электроосаждение металлов*). Изделие, на которое наносится покрытие, может

быть и неметаллическим, но в таком случае на него предварительно наносят проводящий слой (можно нанести слой графитового или металлического порошка или обработать изделие азотнокислым серебром и затем восстановить раствор, или металлизировать в вакууме).

Очень важна хорошая предварительная очистка поверхности изделия. Сначала ее обезжиривают органическим растворителем, затем обрабатывают раствором щелочного детергента, подвергают кратковременному электролизу при большой плотности тока и в заключение протравливают кислотой (декапируют). После каждой такой операции изделие промывают водой; при крупных масштабах производства очистка производится на автоматической линии с нужным числом баков с растворами.

Состав электролита, плотность тока и другие условия должны быть подобраны так, чтобы получался очень мелкозернистый однородный слой, прочно сцепленный с подложкой. Для улучшения сцепления иногда предварительно наносят очень тонкий слой какого-нибудь металла, который образует твердые растворы и с металлом подложки, и с наносимым поверх него металлом. Образованию микрокристаллической структуры обычно способствует применение в качестве электролита комплексных соединений (чаще всего солей цианистоводородной кислоты). Растворы для нанесения гальванических покрытий могут также содержать буферные добавки, небольшие добавки поверхностно-активных веществ, которые, как установлено опытным путем, улучшают структуру покрытия, и инертные электролиты. От раствора требуется хорошая «рассеивающая способность», т. е. способность давать однородное покрытие и в том случае, когда у изделия имеются выступы (они расположены ближе к аноду) или впадины (где, по-видимому, плотность тока меньше). От инертных электролитов зависит относительное количество материала, приносимого к поверхности за счет проводимости. На рассеивающую способность влияют также изменение *перенапряжения* (см.) при изменении плотности тока, скорость диффузии и химическая устойчивость различных комплексных ионов, имеющих в приповерхностном слое.

Обновление электролита вблизи поверхности катода может происходить за счет лишь конвективного перемеши-

вания и перемешивающего действия, оказываемого выделяющимся здесь водородом, но обычно предусматривают принудительное перемешивание, либо механическое, либо аэродинамическое (потоками воздуха, вдуваемого в раствор). Анод обычно делают из наносимого металла, и если выход по току одинаков для катодного осаждения и анодного растворения, то состав электролита не меняется. Ни в коем случае не следует допускать пассивации анода, что наблюдается, например, для никелевого анода при больших плотностях тока. Для этого можно вводить специальные добавки в раствор или в анод. Растворение анода сопровождается образованием «анодного шлама», состоящего из нерастворимых частиц металла и примесей. Чтобы эти примеси не загрязняли поверхности катода, анод помещают в пористый мешок или непрерывно фильтруют раствор. Необходимо постоянно контролировать состав электролитической ванны, так как при выделении водорода на катоде или кислорода на аноде сразу же изменяется рН. Любые изменения выхода по току могут приводить к изменению концентрации разряжающегося катиона, а добавки, вводимые в малой концентрации, могут постепенно исчезать в результате побочных реакций или вследствие включения их в гальваническое покрытие.

См. также Lowenheim F. A., Modern Electroplating, Wiley, 1963; Ollard E. A., Smith E. B., Handbook of Industrial Electroplating, Iliffe, 1964.

ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ

См. Мольная ионная электропроводность.

Д

ДАТЧИК АММИАКА

Датчик аммиака предназначен для измерения концентрации аммиака в водных растворах, а также для измерения концентрации ионов аммония в растворе исследуемого вещества, переведенного в аммиак. Аммиак можно обнару-

жить путем измерения рН раствора хлористого аммония, отделенного от образца газопроницаемой гидрофобной мембраной (рис. Д.1). Когда датчик введен в аммиачный раствор, во внутренний раствор, находящийся между мембраной электрода для измерения рН и газопроницаемой мембраной, проникает газообразный аммиак и по обе стороны мембраны устанавливается одинаковое парциальное давление (активность) аммиака. Тогда величина рН внутреннего раствора пропорциональна концентрации свободного аммиака в образце.

Датчик реагирует и на другие газы, растворы которых дают кислотную или основную реакцию (CO_2 , H_2S), если эти газы могут проникать во внутренний (заполняющий) раствор. Но при высоких концентрациях аммиака и, следовательно, при высоких значениях рН такие газы не могут быть помехой. Поскольку газопроницаемая мембрана является гидрофобной, ионы не могут проникнуть в датчик и поэтому не будут непосредственно влиять на результаты измерений. Область концентраций аммиака простирается от 0,1 до 1000 мг/дм³. С помощью датчика можно определять низкие концентрации аммиака, но его чувствительность при высоких концентрациях довольно мала (поскольку зонд является логарифмическим устройством). На потенциал датчика влияет изменение температуры; следовательно, исследуемые и стандартные растворы должны находиться при одинаковой температуре (5—40°C). В качестве стандартных используются растворы с известной концентрацией аммиака, причем строится калибровочная кривая зависимости потенциала от логарифма концентрации.

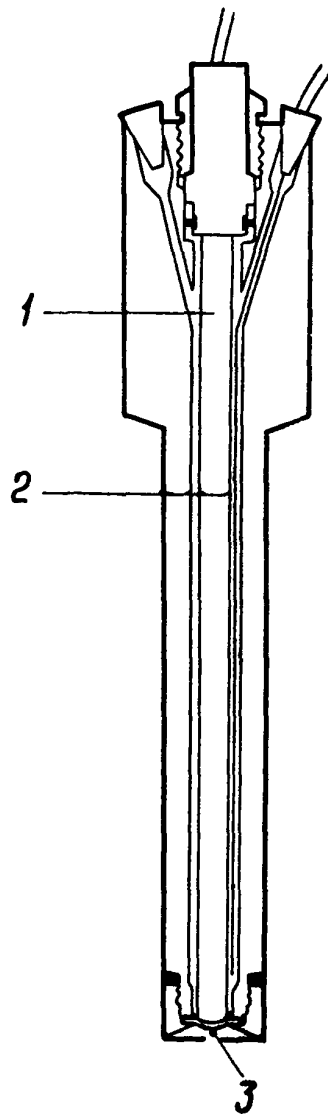


Рис. Д.1 Датчик аммиака.

1 — стеклянный электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — мембрана.

ДАТЧИК СЕРНИСТОГО ГАЗА

Датчик сернистого газа — это электрод, с помощью которого измеряют парциальное давление двуокиси серы в растворе, а также концентрации сульфита, бисульфита, метабисульфита (после подкисления раствора). Датчик позволяет измерять концентрацию свободной двуокиси серы и общее содержание двуокиси серы после предварительной обработки щелочью.

По конструкции он аналогичен *датчику аммиака* (см.); газообразная двуокись серы проходит через газопроницаемую мембрану до тех пор, пока парциальное давление SO_2 во внутреннем растворе не становится равным его парциальному давлению в пробе. С изменением концентрации SO_2 меняется рН внутреннего раствора, что фиксируется с помощью стеклянного электрода. При этом потенциал электрода изменяется с изменением концентрации SO_2 по уравнению

$$E \text{ (датчик)} = E' + \frac{RT}{nF} \ln p(\text{SO}_2).$$

Датчик не чувствителен к изменению температуры в интервале $0 - 40^\circ\text{C}$. Перед проведением измерений необходима калибровка по растворам, содержащим известное количество SO_2 . В области концентраций $3 - 3000 \text{ мг/дм}^3$ SO_2 этот график представляет прямую линию; линейность его нарушается при концентрации ниже $0,3 \text{ мг/дм}^3$. Проведению определений с помощью этого электрода мешают соединения кислотного характера (в частности, уксусная кислота).

ДВОЙНОЙ СЛОЙ

См. Двойной электрический слой.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Межмолекулярные силы, действующие на границе раздела двух фаз, отличаются от сил, действующих внутри каждой фазы. Следовательно, на межфазной границе и в объеме фаз концентрации любых подвижных частиц должны быть

неодинаковыми, а дипольные молекулы должны ориентироваться у межфазной границы за счет поверхностных сил. В результате на границе раздела двух фаз возникает двойной электрический слой, на одной стороне которого расположены положительные, а на другой — отрицательные заряды.

Разделение зарядов может происходить различными путями. На границе раздела твердое тело — раствор электролита одни ионы преимущественно адсорбируются на поверхности твердого тела, а другие, противоположно заряженные, остаются в избытке в растворе, примыкающем к поверхности раздела. (Даже на поверхности раздела воздух — раствор электролита происходит разделение электрических зарядов, поскольку большинство анионов стремится подойти к поверхности раздела ближе, чем катионы.) Такой эффект возникает всегда, когда заряженные частицы в состоянии переходить через границу раздела между двумя фазами, как, например, при ионизации поверхностных групп коллоидной частицы, или на границе раздела солевой кристалл — раствор, или на металлическом электроде.

В простейшей модели двойного электрического слоя, называемой моделью Гельмгольца, заряд $+Q$ равномерно распределен по плоской поверхности площадью A и удален на расстояние d от аналогичной плоскости с зарядом $-Q$. Записывая $\sigma = Q/A$ для поверхностной плотности заряда и используя формулу для плоского конденсатора, получим разность потенциалов двойного электрического слоя:

$$V = 4\pi\sigma d/\epsilon. \quad (1)$$

Электрическая емкость (см.) двойного слоя определяется соотношением

$$C = \sigma/V = \epsilon/4\pi d, \quad (2)$$

где C выражается в $\Phi/\text{см}^2$, V — в В и σ — в $\text{Кл}/\text{см}^2$.

В 1905 г. Гуи указал, что принятое в модели Гельмгольца строго фиксированное расположение ионов в двойном слое в действительности невозможно, так как помимо электростатических сил на ионы действуют силы, обусловленные тепловым движением молекул. Это должно привести к установлению равновесия, при котором избыток ка-

тионов (или анионов) будет находиться максимально близко к поверхности раздела, но по мере удаления от нее должен постепенно уменьшаться. Количественная теория вполне подобна той, которая была развита (позже, чем это сделал

Чэпмен. — *Прим. перев.*) Дебаем и Хюккелем для описания ионной атмосферы вокруг заряженной частицы. Такая модель называется моделью «диффузного двойного слоя» Гуи — Чэпмена. Обе модели (Гельмгольца и Гуи — Чэпмена) сравниваются на рис. Д. 2.

Диффузный двойной слой электрически эквивалентен зарядам, равным по величине и противоположным по знаку, один из которых фиксирован на поверхности, а другой отодвинут от нее на расстояние κ^{-1} (κ — параметр теории Дебая—Хюккеля, зависящий от концентрации и валентности всех присутствующих в системе ионов), т. е. на расстояние «радиуса ионной атмосферы». Следовательно,

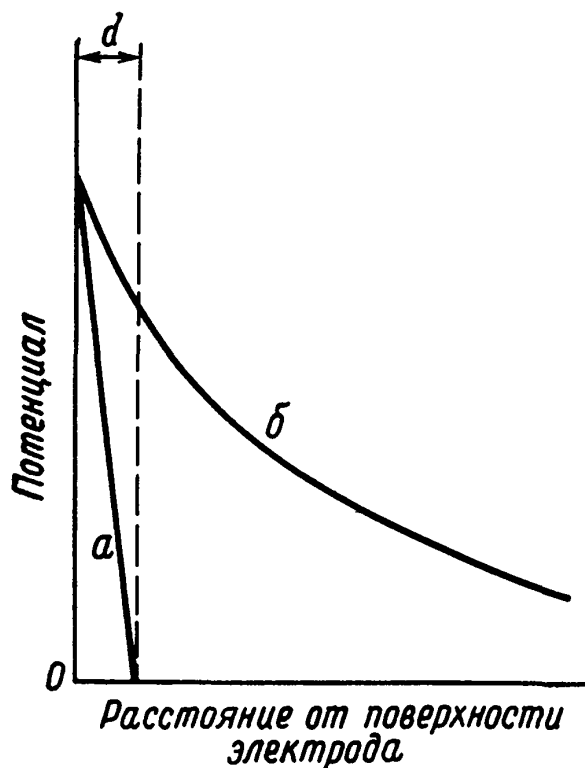


Рис. Д.2. Распределение потенциала в двойном электрическом слое.

а — двойной слой по Гельмгольтцу; *б* — диффузный двойной слой

при учете влияния диффузного двойного слоя его можно рассматривать как плоский конденсатор, если в уравнениях (1) и (2) величину d заменить величиной κ^{-1} .

В 1924 г. Штерн предложил модель, как бы объединяющую модели Гельмгольца и Гуи—Чэпмена. Он исходил из того, что часть заряда со стороны раствора должна быть связана поверхностными силами, а остальной заряд распределяется в диффузной части двойного слоя. Оба заряда компенсируют поверхностный заряд. Если поверхностный заряд равен $+e_0$, а заряд в плотной части двойного слоя $-e$, то заряд в диффузной части должен быть равен $-(e_0 - e)$. Возможно, что за счет действия значительных адсорбционных сил заряд со стороны раствора будет больше, чем на поверхности твердого тела. Это приведет к обращению знака заряда диффузной части двойного слоя,

и теперь заряды будут равны $+e_0$, $-e$ и $+(e - e_0)$. Обе эти возможности проиллюстрированы на рис. Д.3.

Емкость двойного слоя на границе раздела металл—раствор можно рассчитать по электрокапиллярным кривым или кривым нарастания потенциала при очень малых зарядных токах. Модели Гельмгольца и Гуи—Чэпмена лишь качественно согласуются с экспериментальными данными, тогда как модель Штерна позволяет объяснить основные экспериментально наблюдаемые закономерности. Картина границы раздела металл—раствор, которую можно нарисовать на основе этих экспериментальных данных, выглядит следующим образом. Слой, непосредственно примыкающий к металлу, состоит из молекул воды, диполи которых частично ориентированы к поверхности металла, причем направление и степень ориентации зависят от заряда на поверхности металлического электрода. Среди молекул воды должны находиться и ионы, вероятнее всего анионы, обладающие относительно низкой энергией гидратации или склонные к сильной адсорбции на металле и поэтому стремящиеся обменять соседнюю молекулу воды на атом металла. В таком слое адсорбируются также любые растворенные органические вещества — либо вследствие действия специфических сил адсорбции, либо просто потому, что они «выдавливаются» (как в случае воздушной границы раздела) водной средой. Говорят, что заряд, связанный с этим слоем, находится на «внутренней плоскости Гельмгольца». Сильно гидратированные ионы не могут подойти к поверхности металла так близко и отделены

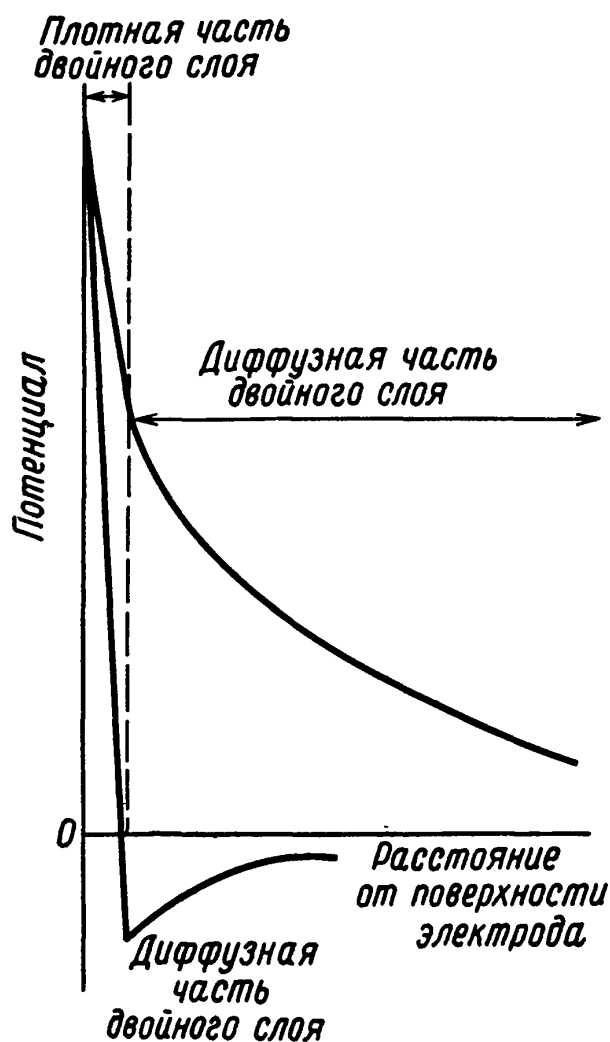


Рис. Д.3. Распределение потенциала в двойном слое по Штерну.

от нее одной или двумя молекулами воды. Они адсорбируются на «внешней плоскости Гельмгольца»; от этой плоскости в объем раствора простирается диффузный двойной слой. При высоких концентрациях электролита концентрация адсорбированных ионов возрастает и диффузный двойной слой сжимается, при этом его эквивалентный полный заряд оказывается ближе к поверхности металла. Таким образом, свойства границы раздела фаз приближаются к свойствам двойного слоя Гельмгольца. При очень низких концентрациях электролита диффузная часть двойного слоя начинает играть более важную роль.

См. также [10, 24].

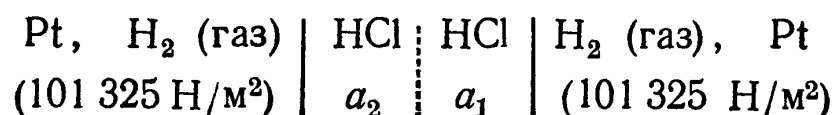
ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ

См. Электрокинетические явления.

ДИФфуЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Диффузионный потенциал — это разность потенциалов, возникающая на границе раздела между двумя неодинаковыми растворами электролита. Он обусловлен диффузией ионов через границу раздела и вызывает торможение более быстро диффундирующих ионов и ускорение более медленно диффундирующих ионов, будь то катионы или анионы. Таким образом, вскоре устанавливается равновесие и потенциал на границе раздела достигает постоянной величины ($< 0,1$ В), которая зависит от числа переноса (см.) ионов, величины их заряда и концентрации электролита.

Э.д.с. концентрационной цепи (см.)



выражаемая уравнением

$$E \text{ (элемент)} = \frac{2t_{-}RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2},$$

есть сумма двух электродных потенциалов и диффузионного потенциала E_D . Алгебраическая сумма двух электродных потенциалов теоретически равна

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)_1}{a(\text{H}^+)_2},$$

следовательно,

$$E_{\partial} = E \text{ (элемент)} - (E_1 - E_2) = \frac{2t_- RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)_1}{a(\text{H}^+)_2}.$$

Предположим, что $a(\text{H}^+)_1/a(\text{H}^+)_2 = (a_{\pm})_1/(a_{\pm})_2$, тогда

$$E_{\partial} = \frac{(2t_- - 1) RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = \frac{(t_- - t_+) RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

или в общем случае для электрода, обратимого по отношению к катиону,

$$E_{\partial} = \left(t_- \frac{\nu}{\nu_+} - 1 \right) \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

и для электрода, обратимого по отношению к аниону,

$$E_{\partial} = \left(t_+ \frac{\nu}{\nu_-} - 1 \right) \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}.$$

Для электродов, обратимых по отношению к катиону, $E_{\partial} = 0$, когда $t_+ = t_-$; если $t_- > t_+$, то E_{∂} — величина положительная и добавляется к сумме электродных потенциалов; если $t_+ > t_-$, то E_{∂} — величина отрицательная и э.д.с. элемента в этом случае меньше, чем сумма электродных потенциалов. Предпринимались попытки исключить диффузионный потенциал введением солевого мостика, содержащего концентрированный раствор KCl, KNO₃ и других солей, для которых $t_+ \approx t_-$. В таком случае, поскольку раствор концентрированный, диффузия обусловлена электролитом самого солевого мостика и вместо диффузионного потенциала ячейки имеем два диффузионных потенциала, действующих в противоположных направлениях и имеющих близкую к нулю величину. Таким путем удастся уменьшить диффузионные потенциалы, но полностью их исключить практически невозможно.

См. также [11].

ДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим диффузию полностью диссоциированного 1:1-электролита. Катионы и анионы в нем будут двигаться независимо друг от друга в направлении градиента концентрации, но если их подвижности неодинаковы, то более подвижный ион будет опережать другой, менее подвижный. Это приведет к возникновению электрического поля, которое будет ускорять движение медленного иона и замедлять движение быстрого иона, в результате скорости движения разноименных ионов выравниваются и условие электронейтральности сохраняется. Таким образом, скорость диффузии электролита определяется подвижностями катионов и анионов. Для бесконечно разбавленного раствора электролита коэффициент диффузии описывается уравнением Нернста

$$D^{\circ} = 2,66 \cdot 10^{-7} \left[\Lambda_{\text{к}}^{\infty} \Lambda_{\text{а}}^{\infty} / (\Lambda_{\text{к}}^{\infty} + \Lambda_{\text{а}}^{\infty}) \right] \text{ см}^2/\text{с},$$

где $\Lambda_{\text{к}}^{\infty}$ и $\Lambda_{\text{а}}^{\infty}$ — эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разбавлении (в $\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$).

Для растворов с конечной концентрацией уравнение Нернста необходимо модифицировать двояким образом. Во-первых, диффузия определяется градиентом осмотического давления, или химического потенциала (не обязательно только градиентом концентрации), и поэтому необходимо принимать во внимание средний коэффициент активности электролита. Во-вторых, следует учитывать влияние ионной атмосферы. В отличие от того, что происходит в явлении электропроводности, при диффузии катионы и анионы движутся в одном и том же направлении, и поэтому симметрия ионных атмосфер не нарушается. В этом случае релаксационный эффект отсутствует, но существует небольшой электрофоретический эффект, который для разбавленных растворов был рассчитан Онзагером. Самые точные измерения подтверждают справедливость уравнения Нернста с указанными поправками.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

См. Диэлектрическая проницаемость.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Если две параллельные пластины проводника зарядить до плотностей поверхностного заряда соответственно $+\sigma$ и $-\sigma$, то напряженность поля между ними в вакууме задается уравнением

$$E_{\text{вак}} = 4\pi\sigma/\epsilon_0, \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); единицы измерения: $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-3} \times \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$. Если пространство между пластинами занято какой-нибудь непроводящей средой, то напряженность поля уменьшается и определяется уравнением

$$E = 4\pi\sigma/\epsilon_c, \quad (2)$$

где ϵ_c больше, чем ϵ_0 . Соотношение между диэлектрическими проницаемостями материальной среды и вакуума задается уравнением

$$\epsilon_c = \epsilon \cdot \epsilon_0,$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, известная также как диэлектрическая проницаемость среды; это — безразмерная величина.

З

ЗАКОН КОЛЬРАУША

См. Электропроводность при бесконечном разбавлении.

ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

См. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.

ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Законы Фарадея для электролиза таковы:

1. При электролизе количество вещества, участвующего в химических превращениях, пропорционально количеству электричества, прошедшему через электролит.

2. Массы различных веществ, выделяемых или растворяемых одним и тем же количеством электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам.

В принципе эти законы должны строго выполняться, но в некоторых случаях возможны кажущиеся нарушения, обусловленные побочными реакциями.

И

ИНДИКАТОР

Индикаторы — вещества, меняющие свою окраску при изменении рН или окислительного потенциала. Они используются для установления конечной точки титрования.

Кислотно-основные индикаторы

Величина рН в точке эквивалентности кислотно-основного титрования зависит от относительной силы кислоты и основания. При титровании сильной кислоты сильным основанием рН в точке эквивалентности равен 7,0 (нейтральная среда); однако, если основание (кислота) слабое, то вследствие гидролиза соли точка эквивалентности будет лежать в кислой (щелочной) области рН. Индикатор должен менять свою окраску в области рН, близкой к точке эквивалентности.

Кислотно-основные индикаторы — это, как правило, слабые кислоты, которые меняют свою окраску в зависимости от рН раствора. В общем случае имеет место реакция



Константа ионизации этой реакции равна (коэффициенты активности не учитываются)

$$K_{\text{Инд}} = [\text{H}^+] [\text{Инд.}^-] / [\text{НИнд.}]$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Инд}} + \lg [\text{Инд.}^-] / [\text{НИнд.}].$$

Тогда при наличии индикатора в растворе при данном рН устанавливается такое равновесие, при котором выполняются вышеприведенные условия. Так как кислотная и ос-

новная формы индикатора НИнд. и Инд.⁻ имеют различную окраску, из отношения интенсивностей окрасок можно определить рН раствора.

Однако визуально трудно определить малую интенсивность одной окраски на фоне другой, и поэтому область рН индикаторов ограничена значениями: $pH = pK_{\text{Инд}} \pm 1$, т. е. определяется соотношением от $[\text{Инд.}^-]/[\text{НИнд.}] = 10$ до $[\text{НИнд.}]/[\text{Инд.}^-] = 10$. Это позволяет правильно выбрать индикатор титрования (табл. VI в конце книги). $K_{\text{Инд}}$ можно определить методами, используемыми для определения константы диссоциации [15] кислоты, в первую очередь — методом спектрофотометрии.

Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы

Индикаторы для определения точки эквивалентности окислительно-восстановительного титрования должны иметь окислительный потенциал, промежуточный между редокс-потенциалами обоих реагентов, участвующих в титровании, а также давать резкий переход окраски. Окисленная и восстановленная формы этих индикаторов, как правило органических красителей, должны иметь разную окраску. Подобно кислотно-основным индикаторам, их рабочие области ограничены интенсивностями окрасок, которые можно различить, например, от $c(\text{вос.})/c(\text{ок.}) = 10$ до $c(\text{ок.})/c(\text{вос.}) = 10$, или $E = E_{\text{Инд}}^{\circ} \pm 0,06$.

Для успешного проведения количественного окислительно-восстановительного титрования стандартные редокс-потенциалы двух систем должны различаться по меньшей мере на 0,3 В. Потенциал в конечной точке титрования должен изменяться достаточно резко (по крайней мере на 0,12 В). Возможность получения резкого изменения окраски в конечной точке титрования при применении редокс-индикаторов обеспечивается тем, что область изменения окраски индикатора перекрывается областью изменения потенциала в конечной точке (табл. VII в конце книги).

В тех случаях, когда невозможно использовать визуальные индикаторы, например в сильноокрашенных растворах, для определения конечной точки титрования применяют инструментальные методы. Широко применяется *электрометрическое титрование* (см.).

См. также [16, 28].

ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Выбор подходящего индикаторного электрода зависит как от теоретических, так и от практических аспектов измерения э. д. с. (например, для термодинамических исследований, изучения электродных процессов, для выполнения рутинных анализов). Наиболее пригодны три типа электродов: *водородный* (см.), *хлорсеребряный* (см.) и *каломельный* (см.). Однако лишь водородный электрод можно с полным основанием назвать электродом сравнения. Что касается других вспомогательных электродов, то их можно разде-

Таблица И.1

Некоторые области применения электродов

Электрод	Область применения			
	водные растворы	органические растворители	биологические системы	специальные области применения
Водородный	4	2	1	Стандартизация электродов
Хлорсеребряный	4	3	3	Электроды сравнения, термодинамические исследования
Каломельный	4	2	2	Термодинамические исследования (загрязненные растворы)
Стеклянный	4	2	4	Измерение рН, потенциометрическое титрование
Хингидронный	4	1	1	Потенциометрические исследования (загрязненные растворы)
Металлоокисный	3	1	1	Использование в щелочной среде
Кислородный	2	1	3	Измерение парциального давления кислорода

Обозначения: 4 — широкое применение; 3 — применение для некоторых систем; 2 — пригодны в исключительных случаях; 1 — непригоден или дает неудовлетворительные данные.

лить на две группы: электроды, стандартный потенциал которых может быть выражен строго термодинамически, и электроды, свойства которых труднее объяснить на основе термодинамической теории, например *стеклянный электрод* (см.). В табл. И. 1 приведены области применения различных электродов.

ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ (ФОНОВЫЙ) ЭЛЕКТРОЛИТ

Индифферентный электролит — это составная часть раствора электролита, которая не принимает участия в изучаемом электродном процессе. Его функции — уменьшение сопротивления раствора, а также обеспечение переноса всего тока, с тем чтобы электроактивные компоненты (принимающие участие в электродных реакциях) могли достигнуть поверхности электрода только лишь за счет сил диффузии, а не под влиянием электростатических сил.

См. Предельный ток; Полярография.

ИОДНЫЙ КУЛОНОМЕТР

Иодный кулонометр позволяет определять количество электричества с большой точностью по реакции $e + \frac{1}{2}I_2 \rightleftharpoons I^-$. Пространство между катодной и анодной камерами с платиновыми электродами заполняют 10%-ным раствором KI. В катодную камеру наливают стандартный раствор I_2 в KI. Во время электролиза на аноде образуется иод, растворяющийся в растворе KI, в то время как на катоде иод восстанавливается до I^- . После окончания электролиза изменение концентрации иода на аноде и катоде определяют объемным методом.

Реакция, протекающая в иодном кулонометре, очень подходит для измерения весьма малых количеств электричества. В этом случае иод, образующийся на аноде, определяют спектрофотометрически, используя стандартный раствор I_2 (± 1 мг $I_2 \equiv 0,76$ Кл).

ИОННАЯ АТМОСФЕРА

См. Уравнения электропроводности.

ИОННЫЕ ПАРЫ

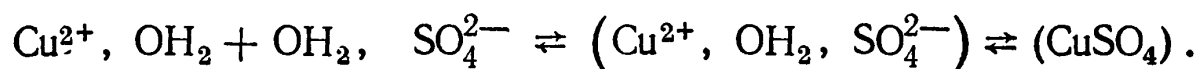
Поведение полностью диссоциированных электролитов в сильно разбавленных растворах должно подчиняться уравнению Дебая — Хюккеля и *уравнению Онзагера* (см.). Многие соли в воде ведут себя в соответствии с этими уравнениями, однако некоторые одно-однозарядные и одно-двухзарядные соли и большинство многозарядных солей проявляют необычно низкие мольную электропроводность и активность. Такие отклонения можно объяснить ассоциацией катионов с анионами, что приводит к образованию ионных пар. Уравнение, описывающее равновесие между свободными ионами и ионными парами, можно сформулировать так же, как и для слабых электролитов: $K_D = \gamma_{\kappa} \gamma_{\text{a}} \alpha^2 m / (1 - \alpha)$, где γ_{κ} и γ_{a} — коэффициенты активности катиона и аниона, α — доля электролита, присутствующего в виде свободных ионов, и K_D — константа диссоциации. Используется также константа ассоциации или константа устойчивости K_A , обратная величине K_D , т. е. $pK_A = -pK_D$. Необходимо учитывать, что ионные пары могут также нести заряд, например $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}^+ + \text{Cl}^-$, и тогда

$$K_D = \frac{\gamma(\text{Pb}^{2+}) \gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{PbCl}^+)} \frac{m(\text{Pb}^{2+}) m(\text{Cl}^-)}{m(\text{PbCl}^+)}$$

Поскольку на образование ионных пар влияют все свойства растворов, многие из них — активности, электропроводность, числа переноса, поглощение света, оптическое вращение, скорости реакций, коэффициент распределения и ионообменное равновесие — используются для исследования этого явления. Степень образования ионных пар меняется от настолько незначительной, что ее нельзя точно измерить, как, например, в случае нитрата калия, до величины порядка 75% для оксалата марганца (II) при 0,005 моль/дм³. В неводных растворах образование ионных пар — обычное явление и проявляется сильнее, чем в воде, отчасти вследствие более низкой диэлектрической проницаемости и более сильных электростатических взаимодействий.

Теория ионной ассоциации Бьеррума (см.) выполняется в ряде случаев удовлетворительно, однако во многих случаях должны быть приняты во внимание дополнительные

факторы. Одним из этих факторов является гидратация — взаимодействие свободных ионов и ионных пар с окружающим растворителем. Показано, что существует два типа ионных пар, например для раствора сульфата меди



Здесь символом OH_2 изображена оболочка из поляризованных молекул воды, в которой находится ион. На первой стадии сульфат-ионы теряют некоторую часть молекул воды из окружающей их гидратной оболочки и образуют «внешнесферную» или «сольватно разделенную» ионную пару. На второй стадии гидратная оболочка полностью теряется и образуется «внутрисферная» или «контактная» ионная пара. Суммарное содержание ионных пар обоих типов измеряется по уменьшению мольной электропроводности или активности; их относительные количества зависят от величины короткодействующих сил между ионами, которые способствуют стабильности контактных ионных пар. Другой эффект, связанный с гидратацией, обнаружен в солях кислородсодержащих кислот, которые имеют тенденцию к более выраженному эффекту образования ионных пар, чем другие соли, относящиеся к тому же валентному типу. Имеются некоторые данные, свидетельствующие о том, что кислородные атомы, например нитрат-ионов, охотно занимают место молекул воды в гидратной оболочке катионов, так что возникают более благоприятные условия для образования контактных ионных пар.

И наконец, еще один эффект иллюстрируется случаем аминоацетатов, когда константы диссоциации меняются более чем на шесть порядков при переходе от кальция к меди; здесь, как и в случае оксалата марганца(II), проявляются эффект хелатообразования и другие структурные факторы.

См. также [6]; *Rosseinsky D. R.*, Interactions Involving Aquo-ions, Annual Reports of the Chemical Society (London), A 68, 82 (1971).

ИОННЫЕ РАСПЛАВЫ

См. Расплавы солей.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Первым ионоселективным электродом был реагирующий на водородные ионы *стеклянный электрод* (см.). Не существует электрода, абсолютно специфичного по отношению к какому-нибудь одному иону: его работе часто мешает присутствие посторонних ионов. Так, например, обычный стеклянный электрод в растворах с $pH > 9$, содержащих ионы натрия, дает существенные ошибки, обусловленные его чувствительностью к этим ионам. При изменении состава стекла область, в которой проявляется мешающее влияние ионов натрия, может сдвигаться к более низким значениям pH . Для таких электродов существует эмпирическое уравнение

$$E = \text{const} + (RT/F) \ln (a_i + K_{ij}a_j),$$

где i и j относятся к двум однозарядным ионам, а K_{ij} — коэффициент селективности. При чувствительности лишь к иону i K_{ij} должен иметь малую величину.

Кроме того, работе ионоселективных электродов существенно мешают растворение активного материала, отравление поверхности электрода и т. д.

Существуют ионоселективные электроды следующих типов:

1) Твердотельные электроды, в которых мембраной служит монокристалл или таблетка, спрессованная из нерастворимой соли (например, AgX) и запаянная в трубку (рис. И. 1). Принципиальное преимущество электрода такого типа по сравнению с обычным хлор-серебряным электродом состоит в том, что присутствие в растворе окислителей не влияет на э. д. с. Электрод с мембраной из фторида лантана позволяет проводить прямое определение иона F^- в растворах при его концентрациях 10^{-1} — 10^{-6} моль/дм³. Такой электрод дает высокую воспроизводимость результатов измерений, а время его отклика состав-

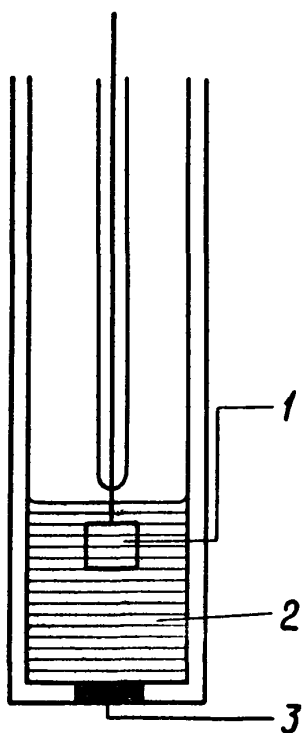


Рис. И. 1. Твердотельный ионоселективный электрод.

1 — внутренний электрод сравнения; 2 — внутренний раствор сравнения; 3 — твердотельная мембрана.

ляет лишь несколько секунд, причем только ион OH^- существенно мешает определению.

2) Электроды с гетерогенными мембранами, в которых вещество, обладающее ионообменными свойствами, диспер-

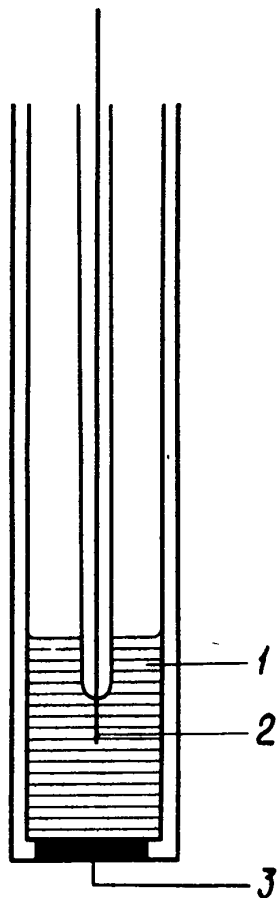


Рис. И. 2. Ионоселективный электрод с гетерогенной мембраной.

1 — внутренний раствор сравнения; 2 — электрод сравнения; 3 — гетерогенная мембрана, закрепленная в силиконовом каучуке.

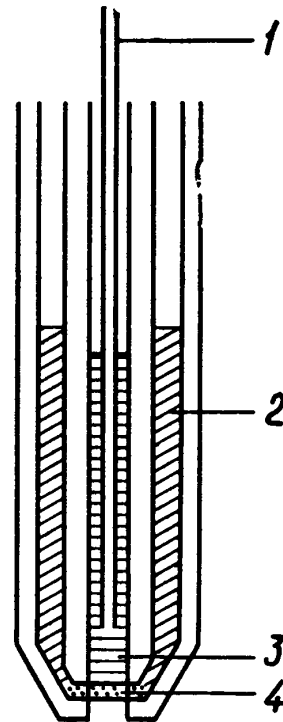


Рис. И. 3. Схематическое изображение кальций-селективного электрода с ионообменной мембраной.

1 — полая трубка Ag/AgCl -электрода; 2 — жидкий ионообменник; 3 — внутренний раствор сравнения; 4 — пористая мембрана.

гировано в инертном связующем, обеспечивающем хорошие механические свойства (рис. И. 2). Первоначально в качестве инертных связующих использовали поливинилхлорид и полистирол, но впоследствии их заменили силиконовым каучуком, обладающим более ценными свойствами. Веществами, обладающими ионообменными свойствами, могут служить ионообменные смолы, осажденные соли металлов и графит (для окислительно-восстановительных реакций). Доступны также электроды из хлорида, бромида, иодида и сульфида серебра, но их преимущества перед твердотельными электродами пока не очевидны.

3) Жидкостные ионообменные электроды, в которых интересующий нас ион входит в состав большой органической молекулы, плохо растворимой в воде. Органические молекулы, растворенные в органическом растворителе, обычно отделяются от изучаемых водных растворов электролитов пленкой из ацетата целлюлозы (рис. И. 3). Например, в электроде, селективном к ионам Ca^{2+} в концентрациях $1 - 10^{-4}$ моль/дм³, используют кальциевую соль дидецилфосфорной кислоты $[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}$, растворенную в ди-*n*-ацетилфенилфосфонате. Определению кальция мешают ионы водорода, магния и бария.

4) Катиноселективный стеклянный электрод изготовлен аналогично водородоселективному стеклянному электроду. Электроды, чувствительные к Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , получают, изменяя состав стекла. В присутствии других катионов селективность таких электродов, однако, невысока.

Таблица И.2

Ионоселективные электроды

Твердотельные	С гетерогенными мембранами	Жидкостные ионообменные	Стеклянные
$\text{F}^-(\text{LaF}_3)$	$\text{F}^-(\text{LaF}_3)$	Cl^-	H^+
$\text{Cl}^-(\text{AgCl})$	$\text{Cl}^-(\text{AgCl})$	ClO_4^-	Na^+
$\text{Br}^-(\text{AgBr})$	$\text{Br}^-(\text{AgBr})$	NO_3^-	K^+
$\text{I}^-(\text{AgI})$	$\text{I}^-(\text{AgI})$	Ca^{2+}	NH_4^+
$\text{S}^{2-}(\text{Ag}_2\text{S})$	$\text{S}^{2-}(\text{Ag}_2\text{S})$	Cu^{2+}	Ag^+
$\text{Ag}^+(\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI})$	$\text{Ag}^+(\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI})$	Pb^{2+}	Li^+
$\text{Cu}^{2+}(\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{BaSO}_4)$	BF_4^-	Ca^{2+}
$\text{Pb}^{2+}(\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS})$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{BiPO}_4)$		
$\text{Cd}^{2+}(\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS})$			
$\text{CN}^-(\text{AgI}, \text{Ag}_2\text{S})$			

Ионоселективные электроды находят разнообразное применение, например для титрования (ЭДТА, галогениды,

смесь галогенидов, сульфаты), определения жесткости и качества обработки воды, для анализа и контроля электролитических ванн в гальванотехнике, для определения SO_2 . При выборе ионоселективного электрода и работе с ним не следует забывать о мешающем влиянии посторонних ионов.

См. также Ion Selective Electrodes, Durst, R. A., ed., N. B. S. Special Publication No. 314, Washington, 1969; Ion Selective Electrodes, Pungor E., ed., Symp. Proc., Akad. Kiado, Budapest, 1973.

К

КАДМИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Кадмий получают электролизом раствора сульфата кадмия. Процесс идентичен процессу получения цинка. В ходе электролиза образуется свободная кислота, которая возвращается на повторный цикл для перевода нового количества кадмия в раствор. В основном исходный кадмий получают в ходе предэлектролизной очистки раствора сульфата цинка; кадмий осаждается из этого раствора при добавлении порошкообразного цинка.

КАЛОМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Каломельный электрод (КЭ) — это электрод сравнения, который состоит из ртути, хлористой ртути (каломели) и раствора хлористого калия заданной концентрации (рис. К. 1), т. е. Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$ (водн.). Электродный потенциал дается выражением

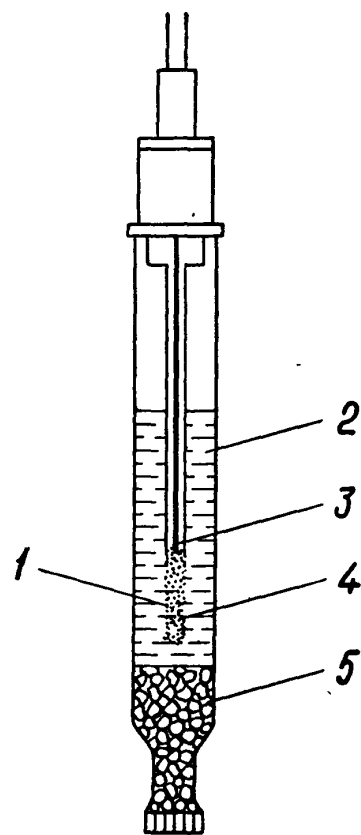


Рис. К. 1. Каломельный электрод. 1 — каломель (хлористая ртуть) и KCl ; 2 — раствор KCl ; 3 — ртуть; 4 — тампон из ваты; 5 — кристаллы KCl .

$$E \text{ (КЭ)} = E^\circ \text{ (КЭ)} + \frac{RT}{2F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = E' - \\ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-),$$

где $K_s = a(\text{Hg}_2^{2+}) a^2(\text{Cl}^-)$.

Таким образом, каломельный электрод ведет себя подобно обратимому хлорному электроду. Электродный потенциал E зависит от концентрации раствора хлористого калия и температуры T :

$$\text{КСI (0,1 моль/дм}^3\text{)}, \quad E = 0,3335 - 0,00007 (T - 298);$$

$$\text{КСI (1,0 моль/дм}^3\text{)}, \quad E = 0,2810 - 0,00024 (T - 298);$$

$$\text{КСI (насыщенный)}, \quad E = 0,2420 - 0,00076 (T - 298).$$

Первый электрод более предпочтителен при проведении точных измерений, так как он имеет самый низкий температурный коэффициент; насыщенный же электрод более удобен, поскольку позволяет легко заменять раствор.

Ряд каломельных электродов выпускается промышленностью, а другие каломельные электроды, не выпускаемые промышленностью, можно легко приготовить, используя *солевой мостик* (см.), соединяющий полуэлемент с исследуемым раствором. В электродах промышленного изготовления жидкостное соединение обеспечивается за счет проникновения раствора КСI сквозь керамический диск.

См. [14].

КАЛЬЦИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Кальций получают электролизом расплавленного хлорида кальция при температуре около 800°C . Для понижения температуры плавления можно добавлять небольшое количество фторида кальция. Образующийся при электролизе хлор отводится от графитовых анодов; расплавленный кальций разряжается на металлическом катоде. Кальций хорошо растворяется в электролите, поэтому катод охлаждают водой, а слой затвердевшего кальция непрерывно удаляют из электролита в ходе электролиза.

КАПИЛЛЯР ЛУГГИНА

См. Поляризационные кривые.

КАТИОН

Катион — положительно заряженный ион, например H^+ , Ca^{2+} . При пропускании тока через раствор электролита катионы движутся к отрицательному электроду — *катоде* (см.).

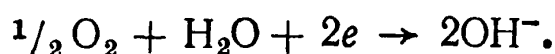
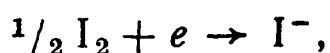
См. также Анион.

КАТИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД

См. Ионоселективные электроды.

КАТОД

Катод представляет собой отрицательный полюс гальванического элемента. Во внешней цепи электроны движутся к катоду. В электролите катионы притягиваются к катоду. На этом электроде происходят реакции восстановления, например

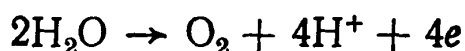


КАТОДНАЯ ЗАЩИТА

См. Коррозия.

КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Кислород является обычным анодным продуктом электролиза водных растворов. Термодинамический потенциал реакции

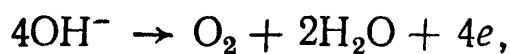


равен 1,229 В. При 298 К в нейтральных растворах это

дает

$$E = 1,229 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a^4 (\text{H}^+)}{a^2 (\text{H}_2\text{O})} = 0,815 \text{ В},$$

а для реакции



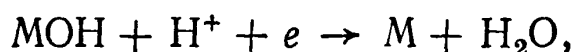
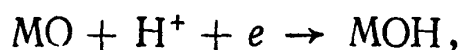
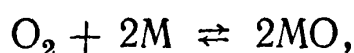
протекающей в щелочных растворах, при $a(\text{OH}^-) = 1$, $a(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-14}$,

$$E = 0,401 \text{ В}.$$

Это теоретические величины. Обратимый кислородный электрод на практике реализовать нельзя, и при конечных токах выделение кислорода сопровождается значительным перенапряжением на всех металлах. В противоположность выделению водорода наиболее высокое перенапряжение наблюдается на платине и золоте, а относительно низкое — на кобальте, железе и никеле.

Реакции выделения и восстановления кислорода, несмотря на их важность, изучены меньше, чем реакция выделения водорода, поскольку их изучение представляет большие трудности. Частично это связано с тем, что многие металлы начинают анодно растворяться до того, как будет достигнут потенциал выделения кислорода. Кроме того, хотя в ряде очень тщательно выполненных работ были получены надежные тафелевские наклоны, в других работах имеются указания на изменения их со временем, что, возможно, связано с изменением поверхности электрода. Кислород сильно адсорбируется, и в результате может образоваться монослой адсорбированного кислорода или окисный слой в несколько молекул. Еще одним осложнением в исследовании механизма является образование ряда промежуточных, например перекисных, частиц, которые могут предположительно участвовать в реакции.

Простой и в достаточной степени доказанный механизм реализуется при восстановлении кислорода на иридиевом электроде. Реакция идет следующим образом:

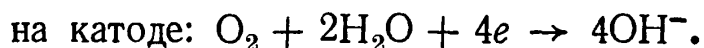
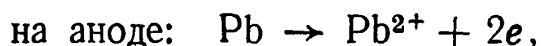


где MO — поверхностный окисел; скоростью определяющей является вторая стадия.

См. также [4].

КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД (КИСЛОРОДНЫЙ ЗОНД)

Кислородный электрод состоит из свинцового анода и серебряного катода (рис. К. 2). Свинцовый анод, покрытый пористой полиэтиленовой мембраной, помещен внутрь катода — плого серебряного перфорированного цилиндра, покрытого полиэтиленовой мембраной, которая проницаема для кислорода, но непроницаема для воды и мешающих ионов. Полость электрода заполнена раствором $KHCO_3$ и Na_2CO_3 . Внешнее поляризующее напряжение не требуется. Работа электрода основана на диффузии кислорода через газопроницаемую мембрану и последующем восстановлении кислорода на катоде. При этом протекает ток, пропорциональный парциальному давлению кислорода в системе (в интервале 0 — 200% от насыщения). На электродах идут реакции:



Водный раствор обтекает электрод, и растворенный кислород диффундирует через мембрану. Необходимо, чтобы поток имел некоторую минимальную скорость; если скорость слишком мала, то вода вблизи электрода будет обедняться кислородом.

Кислородный электрод обладает высоким температурным коэффициентом (примерно 6% на градус изменения температуры); в современных приборах предусмотрена автоматическая температурная компенсация. Перед использованием электрод и прибор должны быть откалиброваны в воде, находящейся в равновесии с воздухом, и в растворе сульфата натрия.

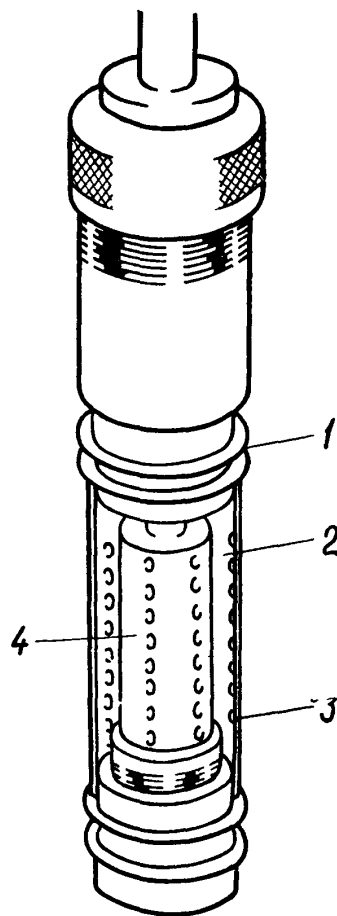


Рис. К. 2. Кислородный зонд.

1 — уплотнительные кольца; 2 — серебряный катод; 3 — мембрана; 4 — свинцовый анод.

При проведении измерений в морской воде необходимо внести поправку на соленость.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ

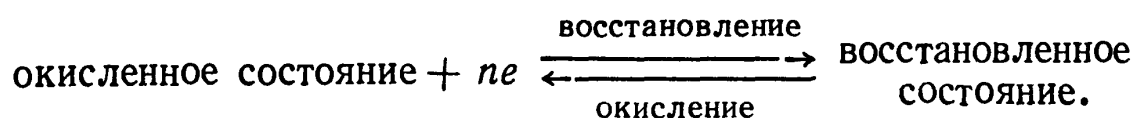
См. Расплавы солей; Неводные растворы; Числа переноса.

КОНВЕНЦИЯ О ЗНАКАХ

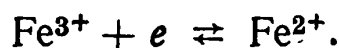
В настоящем справочнике нашла свое отражение конвенция ИЮПАК, или Стокгольмская конвенция, о величинах э. д. с. и электродных потенциалах в обратимых гальванических элементах, которая ныне широко применяется.

Ниже мы излагаем основные положения этой конвенции, относящиеся к гальваническим элементам и электродным потенциалам.

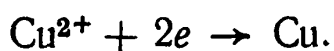
1) Процесс восстановления включает получение электронов, а процесс окисления — потерю электронов:



Например,



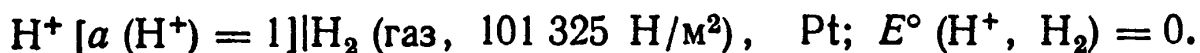
2) Знак электродного потенциала при разомкнутой цепи совпадает со знаком электрода по отношению к раствору, т. е. электрод $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, для которого преобладающей реакцией является реакция разряда ионов меди, приобретает положительный заряд по отношению к раствору, и его потенциал положителен; это соответствует реакции



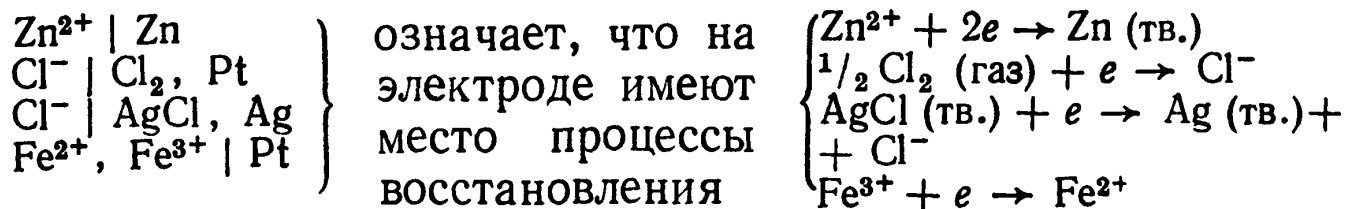
Таким образом, положительный потенциал соответствует процессу восстановления.

3) Водородный электрод, содержащий газообразный водород при единичной *фугитивности* [15] (летучести) (1 атм), в растворе, где имеются ионы водорода [$a(\text{H}^+) = 1$], произвольно выбирают в качестве электрода, имеющего нулевой

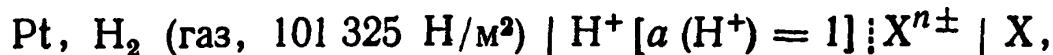
потенциал при любой температуре, т. е. для полуэлемента



4) Для полуэлементов, соответствующих восстановительным электродным потенциалам, запись



и что потенциалы этих электродов являются потенциалами типа (без учета диффузионного потенциала)

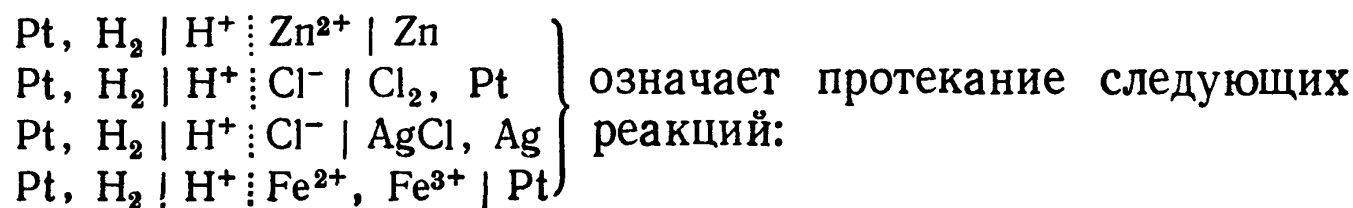


где

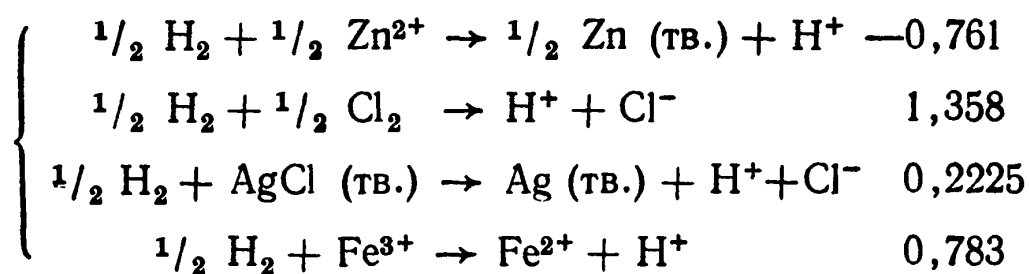
$$E (\text{элемент}) = E (\text{прав. электрода}) - E (\text{лев. электрода}) =$$

$$= E (\text{X}^{n\pm}, \text{X}) - E (\text{H}^+, \text{H}_2) = E (\text{X}^{n\pm}, \text{X}) - 0,$$

т. е. запись

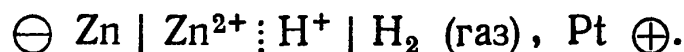


E° (элемент), В

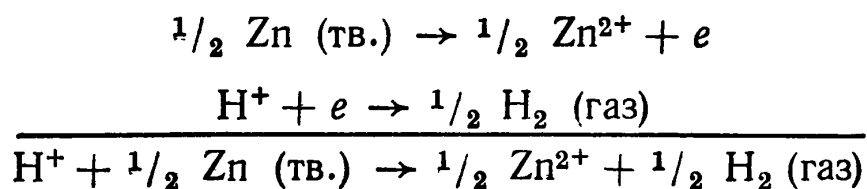


5) Знаком E (элемент) является знак правого электрода. Если E (элемент) имеет положительный знак, тогда а) процесс, протекающий на электроде, который изображен справа, является процессом восстановления; б) суммарный процесс в элементе идет самопроизвольно слева направо, так как $-\Delta G = nFE$, когда $E > 0$, $\Delta G < 0$; в) положительно заряженные ионы двигаются через раствор в ячейке слева направо, в то время как отрицательно заряженные ионы перемещаются в обратном направлении, а электроны по внешней цепи двигаются слева направо.

В первом из вышеприведенных элементов, включающем стандартный водородный и цинковый электроды, самопроизвольно протекает фактически обратная реакция. Таким образом, чтобы привести в соответствие с экспериментальным фактом то, что водородный электрод более положителен, чем цинковый, элемент следует записать в следующем виде:

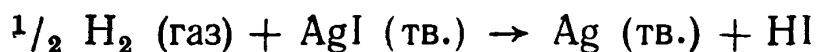


Для него $E^\circ(\text{элемент}) = 0,761 \text{ В}$; следовательно, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,761 \text{ В}$ и на электродах и в элементе самопроизвольно протекают реакции

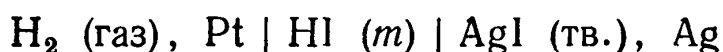


Положительное значение э. д. с. элемента указывает на то, что первая реакция протекает самопроизвольно и подчиняется сформулированным выше условиям.

Для реакции



ΔG изменяет знак, когда молярность HI выше 0,1 моль/кг, так что элемент



изменяет свою полярность примерно при указанной концентрации. Э. д. с. элемента (как он записан выше) положительна для $m < 0,1$ и отрицательна для $m > 0,1$ моль/кг.

б) Выражение для электродного потенциала (см.) представляют в виде

$$E (\text{Ок.}, \text{Вос.}) = E^\circ (\text{Ок.}, \text{Вос.}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a (\text{ок.})}{a (\text{вос.})}$$

Уравнение для э. д. с. химического или обратимого гальванического элемента (см.) дается в следующей форме:

$$E (\text{элемент}) = E (\text{п. э.}) - E (\text{л. э.}) = E^\circ (\text{п. э.}) - E^\circ (\text{л. э.}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_a (\text{продукты реакции})}{P_a (\text{исходные вещества})} =$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{терм}} -$$

$$- \frac{RT}{nF} \ln \frac{Pa \text{ (продукты реакции)}}{Pa \text{ (исходные вещества)}}.$$

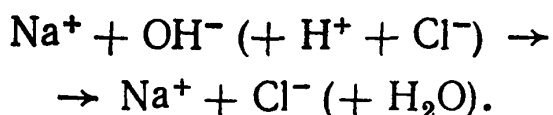
Для элемента, в котором в качестве одного из электродов взят стандартный водородный электрод, э. д. с. дается выражением

$$E \text{ (элемент)} = E^{\circ} \text{ (элемент)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a \text{ (ок.)}}{a \text{ (вос.)}}.$$

7) Если имеется *диффузионный потенциал* (см.), то его величина $E_{\text{д}}$ добавляется, когда $E(\text{элемент})$ положительна, и вычитается, когда $E(\text{элемент})$ отрицательна. См. также [7, 14].

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В аналитической химии метод измерения электропроводности чаще всего применяется в случае сильно разбавленных растворов или таких растворов, в которых определяемый электролит является малой компонентой наряду с большими количествами неэлектролита. Кондуктометрический метод иллюстрируется рис. К. 3, а, где мы видим, как изменяется электропроводность раствора NaOH при добавлении к нему раствора HCl. Каждая новая порция соляной кислоты реагирует полностью:



Количество ионов OH^- , замещаемых менее подвижными ионами Cl^- , пропорционально количеству добав-

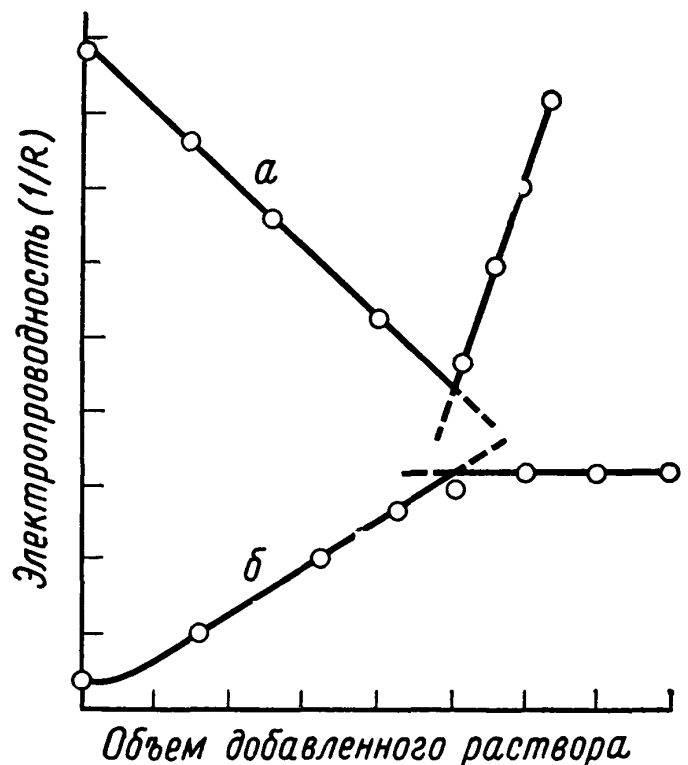


Рис. К. 3. Кондуктометрические кривые титрования.

а — титрование сильной кислоты сильным основанием; б — титрование слабой кислоты слабым основанием.

ленной кислоты. После того как достигнута конечная точка титрования (точка эквивалентности), электропроводность начинает расти пропорционально избытку добавляемой кислоты. Чтобы учесть эффект разбавления, при построении кривой кондуктометрического титрования каждое значение электропроводности надо умножить на отношение (объем исходного раствора + объем добавленного раствора) / (объем исходного раствора). Можно также свести этот эффект к минимуму, титруя большой объем разбавленного раствора в ячейке концентрированным раствором из микробюретки. Исправленные значения электропроводности должны ложиться на две прямые линии, поэтому достаточно измерить три-четыре точки на каждой прямой, чтобы затем с высокой точностью определить графически конечную точку титрования.

Этот пример иллюстрирует одно из преимуществ кондуктометрического метода: поскольку точку эквивалентности устанавливают графически, некоторые мешающие факторы (например, гидролиз), препятствующие наступлению конца титрования, не оказывают влияния на точность измерения. Другим преимуществом кондуктометрического метода является то, что в отличие от индикаторных методов он пригоден для титрования окрашенных или мутных растворов. Кроме того, при соблюдении известных условий метод кондуктометрического титрования позволяет последовательно определять содержание компонентов смеси. Кондуктометрические измерения можно проводить с высокой точностью даже в сильно разбавленных растворах, но в этом случае важное значение имеет температурный контроль.

Титрующий раствор подбирается так, чтобы излом кривой титрования был как можно более резким (большой угол между ветвями). Некоторые реакции осаждения вполне пригодны для кондуктометрического титрования, но в других, например в реакции осаждения BaSO_4 , из-за адсорбции ионов на осадке наблюдается дрейф значений электропроводности. Поэтому желательно, чтобы продукт реакции был неэлектролитом, как при нейтрализации, или растворимым комплексом. Можно использовать мост, изображенный на рис. Э.8. Если установить постоянные сопротивления R и r_2 , так чтобы их произведение было равно,

например, 100 000 Ом, то переменное сопротивление r_1 при балансе будет пропорционально электропроводности раствора и его можно регистрировать при помощи автоматического самопишущего потенциометра.

На рис. К. 3, б представлена кривая титрования слабой кислоты (или слабого основания). В качестве титрующего раствора применяется слабое основание (или слабая кислота). В других методах конечная точка такого титрования отчетливо не проявляется из-за гидролиза, но на точность кондуктометрического титрования этот эффект не оказывает влияния. Кислота средней силы (pK 2—4) не дает достаточно резко выраженной конечной точки при титровании сильным или слабым основанием; в этом случае к раствору кислоты добавляют небольшое количество аммиака и затем титруют гидроксидом натрия до полной нейтрализации кислоты и замещения всех ионов аммония ионами натрия; в результате электропроводность падает. Наконец, при дальнейшем добавлении NaOH электропроводность возрастает, и в конечной точке количество использованной NaOH эквивалентно исходному количеству кислоты (рис. К.4, а).

Компоненты смеси кислот можно определять последовательно, если достаточно различаются их константы диссоциации. На рис. К.4, б представлена кривая титрования смеси соляной и уксусной кислот аммиаком. Первая ветвь указывает на то, что уксусная кислота не диссоциирует, а соляная кислота нейтрализуется; вторая ветвь свидетельствует о том, что уксусная кислота образует соль аммония. Обе конечные точки можно определить точно, хотя в непосредственной близости от этих точек излом

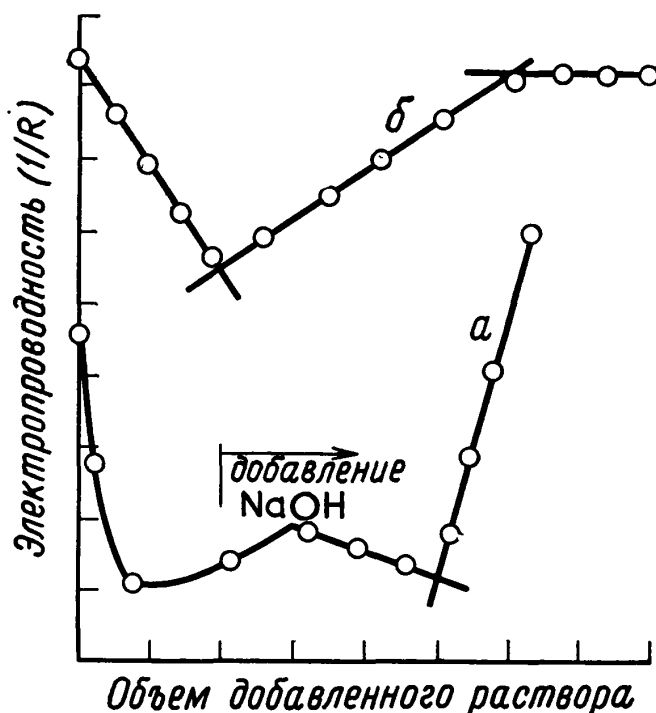


Рис. К. 4. Кондуктометрические кривые титрования.

а — титрование кислоты средней силы;
б — титрование смеси $HCl-CH_3CO_2H$.

кривой несколько сглажен. На основании кривой аналогичной формы, с равноотстоящими конечными точками, можно сделать вывод, что кислота двухосновна.

Соли слабых кислот или слабых оснований титруют методом «титрования с замещением». Например, смесь уксусной кислоты и хлористого аммония можно оттитровать гидроокисью аммония. Пока кислота нейтрализуется, электропроводность возрастает, а затем NaOH замещает слабое основание в его соли и в результате электропроводность падает. Когда возникает избыток NaOH, электропроводность резко возрастает, что позволяет точно установить обе конечные точки.

КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

См. Электропроводность водных растворов; [15].

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

Контактная разность потенциалов — это равновесная разность потенциалов между двумя разнородными металлами M_1 и M_2 , находящимися в непосредственном контакте друг с другом при данной температуре. Эта разность потенциалов связана с работой выхода электрона ϕ (работа, необходимая для удаления одного электрона из металла) соотношением

$$V(M_1, M_2) = \phi(M_1) - \phi(M_2).$$

Например, $\phi(\text{Pt}) = 4,52 \text{ эВ} > \phi(\text{Cd}) = 4,00 \text{ эВ}$, т. е. для удаления электрона из Cd требуется меньше энергии, чем для удаления электрона из Pt. Следовательно, при введении электрона в кристаллическую решетку Pt высвобождается больше энергии, чем в случае Cd. Переход электрона от Cd к Pt, находящихся при одинаковом потенциале, сопровождается самопроизвольным выделением энергии, равной 0,52 эВ, т. е. контактная разность потенциалов Cd относительно Pt составляет $-0,52 \text{ эВ}$, но при переходе электронов Pt заряжается отрицательно по отношению к Cd. Поэтому при равновесии, когда поток электронов в обоих направлениях одинаков, существует равновесная разность потенциалов, которая и называется контактной

разностью потенциалов. Если между двумя металлами поместить третий, то разность потенциалов между двумя концевыми металлами будет такой же, как если бы они находились в непосредственном контакте друг с другом.

Один из методов измерения контактных разностей потенциалов состоит в определении разности потенциалов между пластинами контактирующих металлов при помощи квадрантного электромметра.

В литературе контактные разности потенциалов для различных металлов указываются относительно какого-либо стандартного металла, обычно Pt. Контактные разности потенциалов очень сильно зависят от поверхностных загрязнений (например, наличия окислов, адсорбированных полярных газов), поэтому методы измерения контактных разностей потенциалов применяются при исследовании адсорбционных явлений.

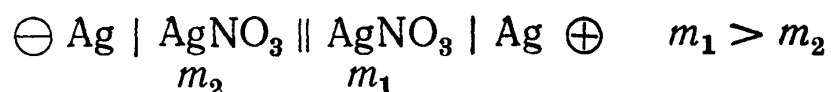
КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЦЕПЬ

Концентрационная цепь — это *гальванический элемент* (см.), в котором реакция, протекающая на одном электроде (или паре электродов), обратна реакции на другом электроде (или другой паре электродов), но изменение полной свободной энергии системы может отличаться от нуля вследствие наличия разности приэлектродных концентраций того или иного реагента. Электрическая энергия генерируется за счет изменения *свободной энергии* [15], сопровождающего перенос вещества между областями с разными концентрациями. Существуют следующие виды концентрационных цепей.

Концентрационные цепи с переносом

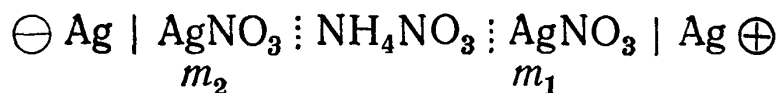
В таких системах происходит прямой перенос ионов через жидкостные соединения.

а) Простые цепи, содержащие солевой мостик:



Двойная вертикальная линия указывает на устранение потенциала жидкостного соединения (см. *диффузионный потенциал*); экспериментально это может быть достигнуто

введением *солевого мостика* (см.):



На правом электроде (п. э.) идет восстановление: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ (тв.); на левом электроде (л. э.) — окисление: Ag (тв.) $\rightarrow \text{Ag}^+ + e$. В итоге происходит перенос ионов Ag^+ из раствора с моляльностью m_1 в раствор с моляльностью m_2 , в связи с чем и возникает э. д. с. Растворы остаются электронейтральными за счет диффузии анионов или катионов из солевого мостика. Поскольку каждый электрод является обратимым серебряным электродом, можно написать

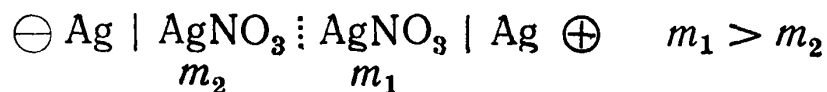
$$\begin{aligned} E (\text{цепь}) &= E (\text{п. э.}) - E (\text{л. э.}) = E^\circ (\text{Ag}^+, \text{Ag}) + \\ &+ \frac{RT}{F} \ln a (\text{Ag}^+)_1 - E^\circ (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - \\ &- \frac{RT}{F} \ln a (\text{Ag}^+)_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a (\text{Ag}^+)_1}{a (\text{Ag}^+)_2} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \end{aligned} \quad (1)$$

в предположении, что $a(\text{NO}_3^-) = a(\text{Ag}^+)$.

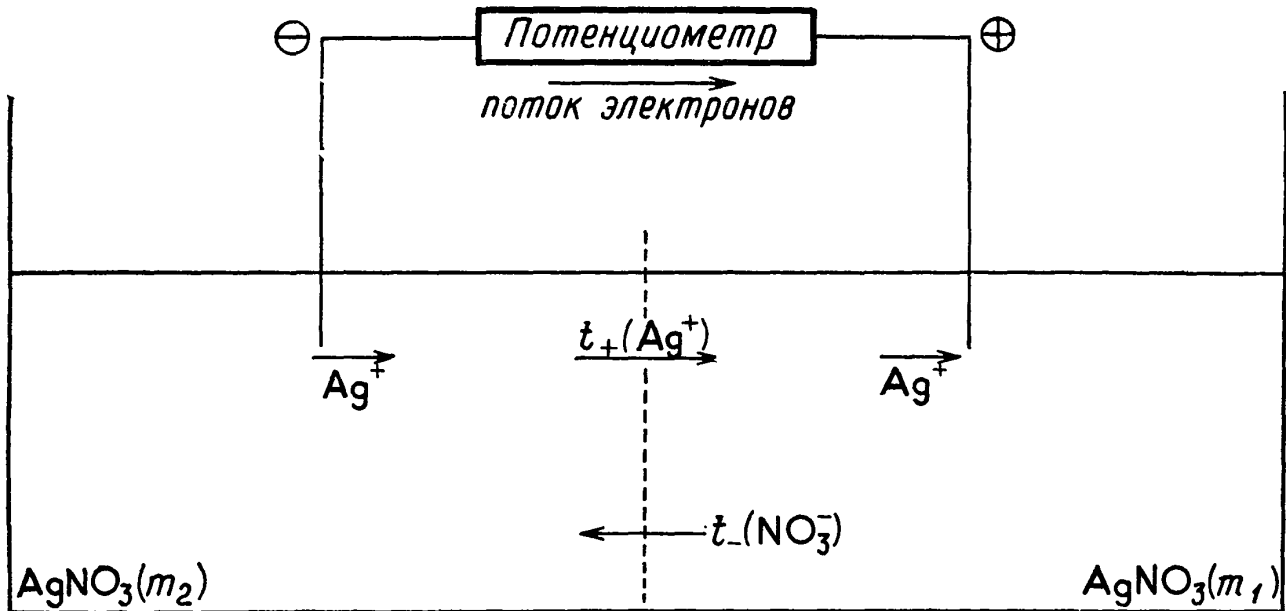
При работе элемента концентрации обоих растворов постепенно выравниваются; по достижении растворами одинаковой активности $E(\text{цепь}) = 0$.

Такие цепи используются для определения растворимости и *произведения растворимости* [15], а также *активности* [15].

б) Простые цепи с жидкостным соединением:



При прохождении 1 фарадея электричества перенос вещества происходит так, как показано ниже:



На электроде: $\text{Ag (тв.)} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$

В жидкостном соединении: потеря t_+ молей Ag^+

Полный прирост: $(1 - t_+)$ молей $\text{Ag}^+ = t_-$ молей Ag^+

Прирост t_- молей NO_3^- за счет переноса

На электроде: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag (тв.)}$

В жидкостном соединении: приобретение t_+ молей Ag^+

Полная потеря: $(1 - t_+)$ молей $\text{Ag}^+ = t_-$ молей Ag^+

Потеря t_- молей NO_3^- за счет переноса

Таким образом, полное изменение количества вещества выражается как перенос t_- молей Ag^+ и NO_3^- из раствора m_1 в раствор m_2 (в предположении, что числа переноса t_+ и t_- соответственно ионов Ag^+ и NO_3^- постоянны в интервале концентраций от m_1 до m_2).

Исходя из химического потенциала [15], можно написать

$$\Delta G = \sum_i n_i \mu_i,$$

$$\Delta G = t_- RT \ln \frac{[a(\text{Ag}^+) a(\text{NO}_3^-)]_2}{[a(\text{Ag}^+) a(\text{NO}_3^-)]_1} = -FE.$$

Следовательно,

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}. \quad (2)$$

Это полная э. д. с., включающая потенциал жидкостного соединения. Число переноса (см.) в уравнении (2) представляет собой число переноса иона, относительно которого электроды *необратимы*. Общее уравнение для э. д. с. концентрационной цепи с электродами, обратимыми относительно положительных ионов, имеет вид

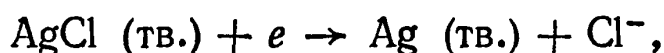
$$E = t_- \frac{\nu}{\nu_+} \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}.$$

Отношение э. д. с. цепи с жидкостным соединением [уравнение (2)] к э. д. с. цепи без жидкостного соединения [уравнение (1)] дает приблизительные значения чисел переноса ионов.

в) Простые цепи, содержащие электроды второго рода:



На правом электроде (п. э.) происходит восстановление:



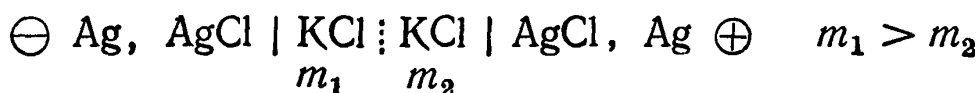
а на левом электроде (л. э.) — окисление:



Суммарно реализуется перенос ионов Cl^- из раствора m_1 в раствор m_2 . Для этого случая можно написать

$$E = E \text{ (п. э.)} - E \text{ (л. э.)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)_1}{a(\text{Cl}^-)_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

в предположении, что $a(\text{K}^+) = a(\text{Cl}^-)$. Для той же самой цепи, где есть потенциал жидкостного соединения, имеем



$$E = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}.$$

Концентрационные цепи без переноса

В таких цепях жидкостные соединения полностью исключены. Перенос электролита осуществляется не прямо из одного раствора в другой, а косвенно — в результате хи-

мической реакции. Для того чтобы получить такие цепи, включают «навстречу друг другу» два простых обратимых гальванических элемента с электродами, обратимыми от-

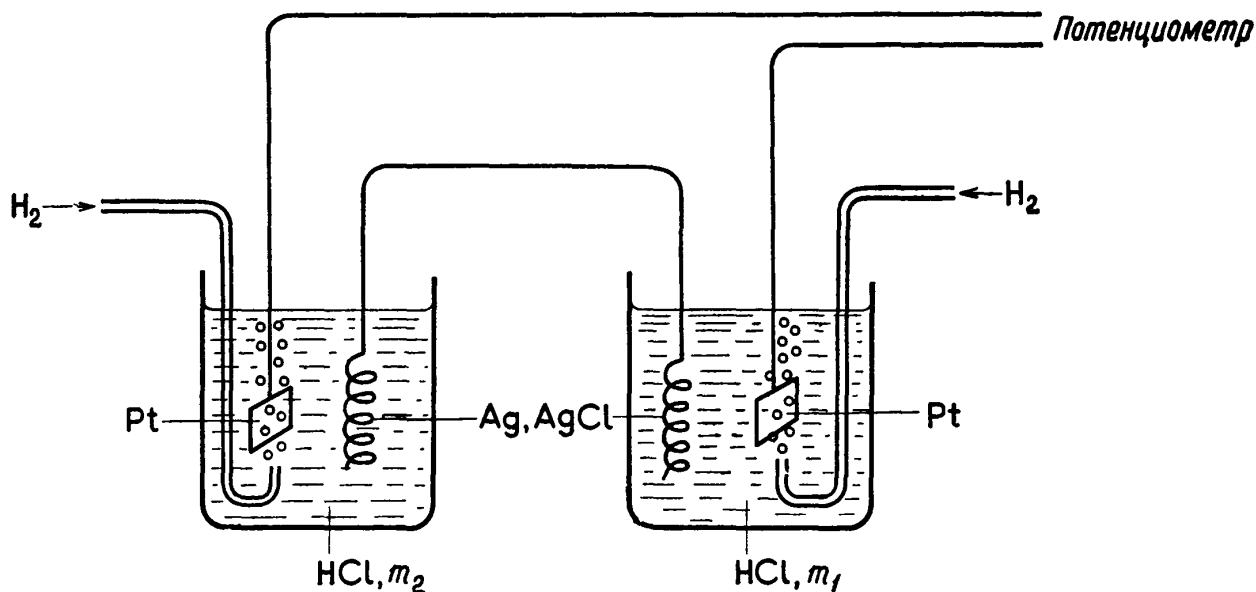
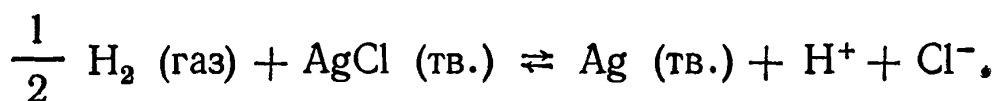


Рис. К.5. Схема концентрационной цепи.

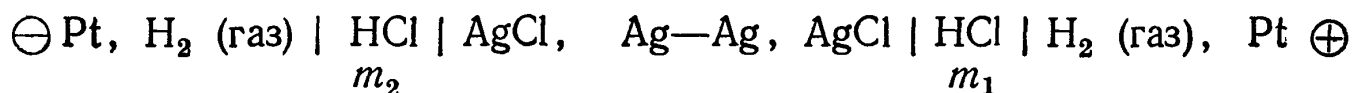
носительно каждого из ионов электролита (рис. К.5). Рассмотрим два элемента типа



(с различными концентрациями HCl: m_1 и m_2 , причем $m_1 > m_2$), в которых протекает реакция



Если эти элементы соединить через серебряный электрод навстречу друг другу, то получим



Полная реакция, т. е. результат двух простых реакций, идущих в цепи, состоит только в переносе HCl из раствора m_1 в раствор m_2 (в предположении, что давление газообразного водорода на обоих концевых электродах одинаково):

$$\Delta G = [\mu (H^+)_2 - \mu (H^+)_1] + [\mu (Cl^-)_2 - \mu (Cl^-)_1] =$$

$$= RT \ln \frac{a(\text{H}^+)_2 a(\text{Cl}^-)_2}{a(\text{H}^+)_1 a(\text{Cl}^-)_1} = 2RT \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = -FE.$$

Следовательно,

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}.$$

Эти цепи используются для определения активности и проверки справедливости уравнения Дебая—Хюккеля [15]. Если давление газообразного водорода на электродах неодинаково, то в приведенном выше уравнении для переноса газообразного водорода появится дополнительное слагаемое (см. ниже).

Электродно-концентрационные цепи*

а) Такие цепи составлены из газовых электродов при различных давлениях, погруженных в один и тот же раствор:



При прохождении 2 фарадей электричества происходит перенос 1 моля водорода от p_1 к p_2 , поэтому, предполагая идеальное поведение водорода, имеем

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Если p_2 поддерживается постоянным, а p_1 изменяется, то в общем виде это уравнение записывается следующим образом:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln p + \text{const.}$$

Для водорода это уравнение справедливо до давлений око-

* В отечественной литературе цепи, состоящие из электродов с разной концентрацией, погруженных в одинаковый раствор, называются концентрационными цепями I рода в отличие от концентрационных цепей II рода, состоящих из одинаковых электродов, помещенных в растворы с разной концентрацией. К концентрационным цепям II рода относятся системы, рассмотренные выше в данном разделе. — Прим. перев.

до 10 МН/м^2 ; отклонения до 60 МН/м^2 можно объяснить с учетом неидеального поведения водорода.

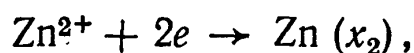
Для концентрационной цепи с газообразным хлором

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2} .$$

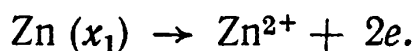
б) Амальгамная концентрационная цепь:



где x_1 и x_2 — мольные доли Zn в Hg, причем $x_1 > x_2$. На правом электроде происходит восстановление:



а на левом — окисление:



Поскольку концентрация Zn^{2+} остается постоянной, суммарное изменение представляет собой перенос Zn от x_1 к x_2 , тогда

$$\Delta G = RT \ln (a_2/a_1) \quad \text{и} \quad E = \frac{RT}{2F} \ln (a_1/a_2) ,$$

где a_1 и a_2 — активности цинка в двух амальгамах. В общем случае, когда металл имеет валентность z , а молекула содержит y атомов, имеем

$$E = \frac{RT}{zyF} \ln (a_1/a_2) \approx \frac{RT}{zyF} \ln (c_1/c_2) ,$$

где амальгамы достаточно разбавлены. Цепи такого типа используются для определения активности и концентрации металлов в амальгамах и сплавах.

См. также [7, 11, 14, 22].

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Концентрационное перенапряжение — это один из видов перенапряжения (см.). Оно существует во всех электролитических процессах, и без осложняющего влияния прочих эффектов его можно измерять в электрохимической цепи из двух одинаковых медных электродов, погруженных в раствор

и что поправки на коэффициенты активности можно не делать).

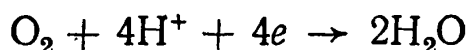
В работающем электролизере всегда имеется концентрационное перенапряжение, что существенно снижает эффективность электролитического процесса. Чтобы понизить концентрационное перенапряжение, раствор перемешивают или применяют вращающиеся электроды. Даже если растворы не перемешиваются, нельзя считать, что ионы реагирующего вещества достигают поверхности электрода за счет одной только диффузии, поскольку наличие разности плотностей в поверхностных слоях способствует перемешиванию раствора под действием силы тяжести. При постоянном перенапряжении будет поддерживаться неизменяющийся ток, если ионы будут подводиться к электродам с той же скоростью, с какой они расходуются в электролитическом процессе. Существует некоторое предельное значение этого тока, определяющееся максимальной скоростью, с которой ионы достигают электрода. При фиксированных прочих условиях этому соответствует так называемый *предельный ток* (см.), характеризующий максимальную скорость протекания процесса.

КОРРОЗИЯ

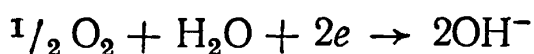
Электрохимические аспекты коррозионных процессов можно рассмотреть на примере образца цинка, содержащего включения металлов, имеющих более положительный стандартный потенциал, например меди. Если на поверхности образца имеется пленка влаги, содержащая ионы металлов, то протекают процессы *внутреннего электролиза* (см.), т. е. реакции, идущие в *элементе Даниэля* (см.). Ионы цинка при этом переходят в раствор, а освобождающиеся электроны перемещаются в металле по направлению к локальным участкам с более положительным потенциалом, где ионы меди разряжаются, принимая электроны. Таким образом, коррозия цинка протекает практически непрерывно. Такого типа коррозионные процессы наблюдаются в тех случаях, когда два различных металла находятся в электрическом контакте с поверхностной пленкой атмосферной влаги, которая является электролитом. Присутствие второго металла в этих случаях не является необходи-

мым: участки, имеющие несколько более положительный или чуть более отрицательный потенциал, могут образовываться за счет различной активности атомов поверхности. Например, потенциал металла, подвергнутого холодной обработке, обычно несколько более отрицателен, чем потенциал металла после отжига; в одном и том же образце границы зерен (или две разные поверхности кристалла) могут представлять собою два полюса гальванического элемента.

Однако и неоднородность поверхности металла не обязательно приводит к коррозии. Для протекания электролитического процесса необходим анод (где освобождаются электроны), имеющий электрический контакт с катодом (на котором электроны потребляются, принимая участие в образовании новых химических соединений), а также электролит, например в виде пленки атмосферной влаги или другой жидкой фазы, в которой ионы могут перемещаться, осуществляя тем самым перенос электрического тока. Анодная реакция коррозионного процесса — это процесс растворения металла. На катоде, однако, может протекать не только разряд иона металла, как было описано выше; в водных растворах возможно восстановление кислорода



или



и выделение водорода



При наличии других восстанавливающихся примесей могут идти и другие реакции. Поскольку потенциал поверхности чистого металла более положителен, чем стандартный потенциал, и более отрицателен, чем равновесный потенциал любого возможного катодного процесса, как катодные, так и анодные реакции могут протекать самопроизвольно и поверхность металла может корродировать в любых точках. В том случае, если катодная реакция протекает достаточно быстро, скорость коррозионного процесса в целом определяется скоростью анодной реакции,

Помимо указанных выше причин коррозию могут вызывать локальные изменения концентрации растворов, т. е. эффект того же типа, что и в *концентрационной цепи* (см.). Один из обычных примеров такого эффекта приведен на рис. К. 6, изображающем стальную конструкцию, погруженную в морскую воду. С увеличением глубины концентрация кислорода в воде уменьшается и на определенном расстоянии от ватерлинии в каком-то месте конструкции будет достигнут равновесный потенциал реакции восстановления кислорода. Как следствие этого, поверхность металла, находящаяся ближе к ватерлинии, ведет себя как катод, а в некоторых точках поверхности, удаленных от ватерлинии, происходит растворение металла. Аналогичный эффект наблюдается и для находящегося в земле трубопровода, если концентрация кислорода в грунте различна. Этот случай иллюстрирует рис. К. 7, где показана капля влаги, находящаяся на поверхности корродируемого металла. Кислород быстрее проникает к тем участкам поверхности металла, которые прилегают к периферии капли, где он восстанавливается; в центре капли происходит растворение металла и образуются ионы металла, которые в конце концов, как правило, осаждаются в виде гидроокисей.

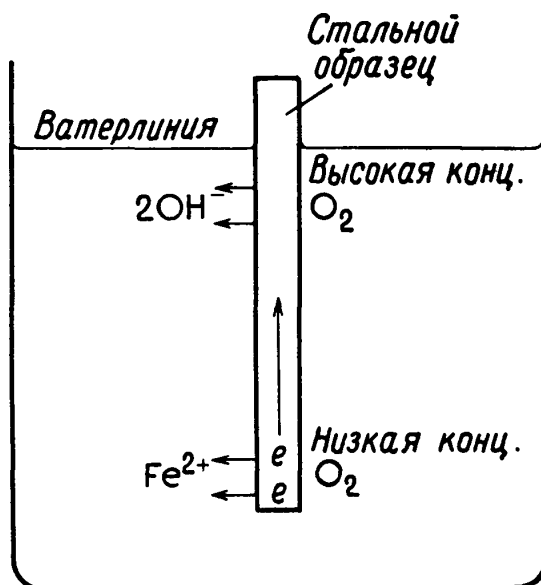


Рис. К.6. Коррозия металла в глубине раствора.

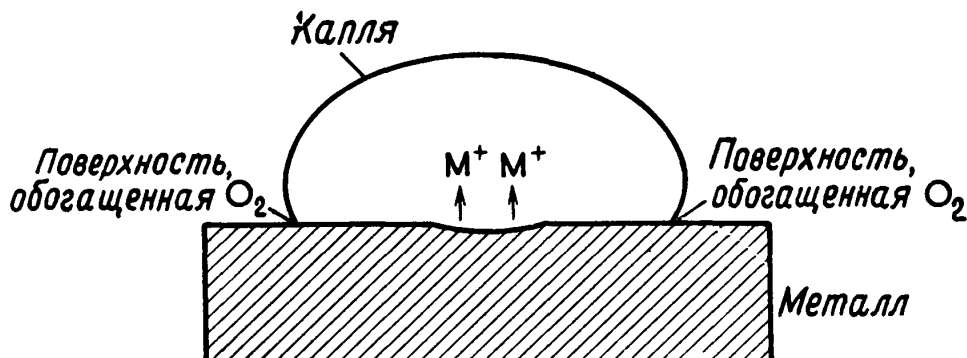


Рис. К.7. Возникновение коррозии в результате неодинаковой аэрации капли воды.

Для полуколичественной обработки результатов определения скоростей коррозии необходимо снять кривые ток—потенциал для реакции растворения металла и для возможных в этом случае катодных реакций. На рис. К.8 приведены тафелевские прямые, а также плотности тока

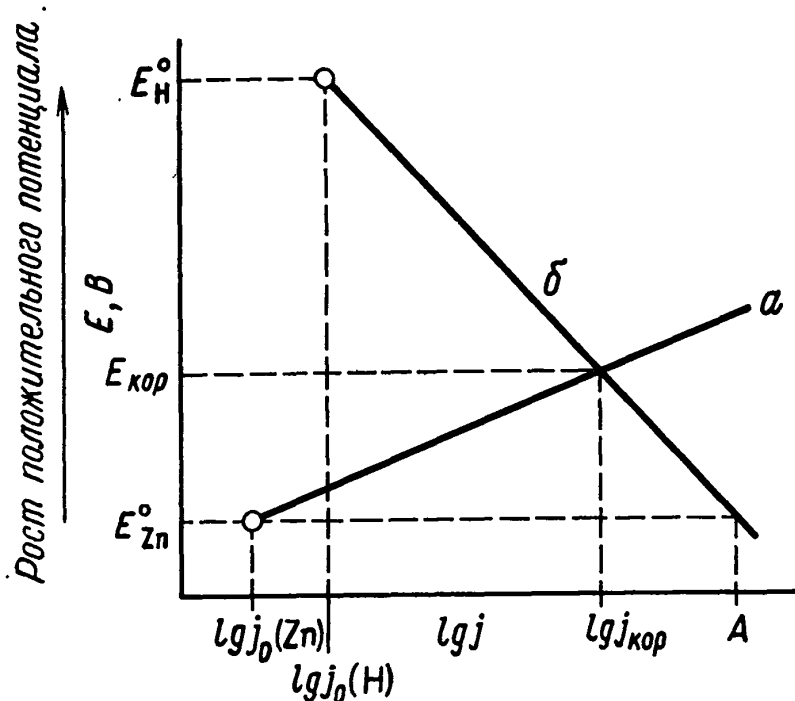
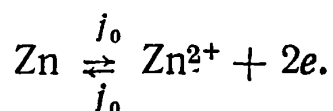


Рис. К.8. Определение потенциалов коррозии.

обмена (см.) для цинкового электрода в кислом растворе. Цинковый электрод будет находиться в равновесии с ионами цинка при потенциале $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, а точка пересечения на графике $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) - \lg j_0(\text{Zn})$ будет исходной точкой для построения тафелевской прямой:



При более положительном потенциале цинк переходит в раствор с некоторой конечной скоростью (зависимость плотности тока от потенциала — кривая *a* на рис. К. 8). Как видно из рисунка, равновесный потенциал электрода, на котором происходит разряд иона водорода, устанавливается (для некоторой конечной скорости процесса) при потенциале более отрицательном, чем $E^{\circ}(\text{H}^+, \text{H}_2)$. Тафелевские прямые для катодной и анодной реакций должны пересекаться, как показано на рис. К. 8, при $E_{\text{корр}}$. В этой точке плотность тока для обеих реакций одинакова; элек-

троны, освобожденные в результате перехода ионов цинка в раствор, взаимодействуют с ионами водорода, и при потенциале $E_{\text{кор}}$, называемом потенциалом коррозии, наступает состояние равновесия. Теоретически скорость коррозии оп-

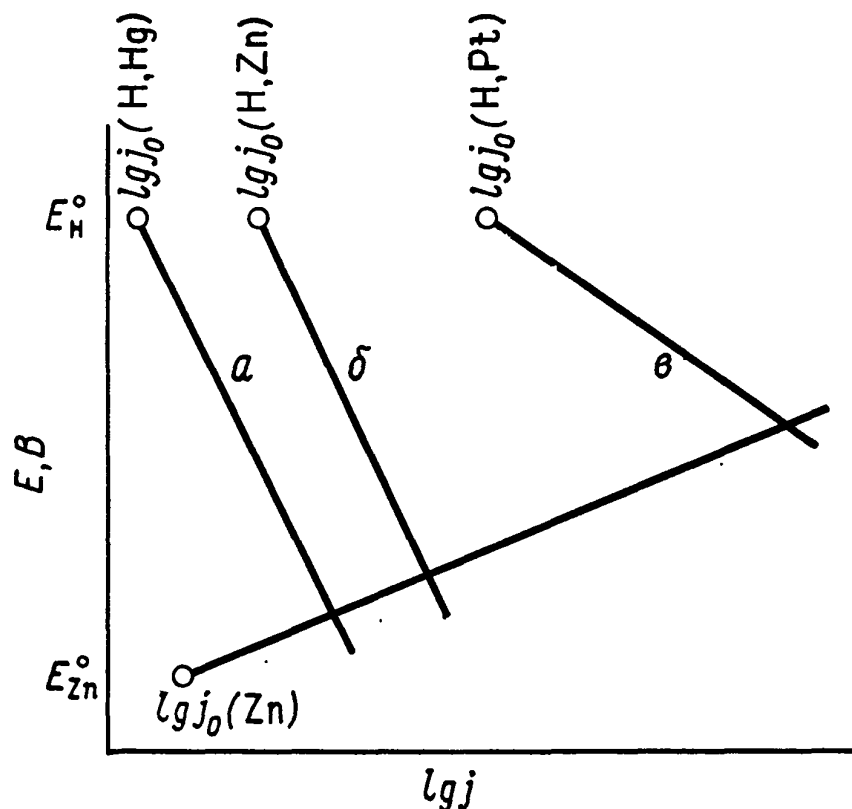


Рис. К.9. Скорости коррозии и потенциалы цинковых электродов.

ределяется величиной $j_{\text{кор}}$. Для построения соответствующего графика должны быть известны состав раствора, возможная катодная реакция, а также определено соотношение $E - j$ для этих условий.

На рис. К.9 показано влияние некоторых факторов на скорость коррозии металла. Сравниваются кривые для чистого цинка (кривая a), амальгамированного цинка (кривая b) и цинка, содержащего включения платины (кривая v). Присутствие платины заметно увеличивает скорость коррозии отчасти вследствие высокого значения j_0 для реакции выделения водорода, имеющей весьма низкое перенапряжение на платине, а отчасти вследствие изменения тафелевского наклона, что объясняется изменением механизма реакции выделения водорода (см.).

Защита от коррозии

Для предотвращения коррозии необходимо контролировать среду (например, контролировать влажность, проводить деаэрацию растворов, добавлять ингибиторы, замедляющие катодный процесс) или обрабатывать поверхность металла или сплава (наносить защитные, например гальванические, покрытия или слои, имеющие высокую стойкость к коррозии, которые получают, например, при фосфатировании сталей).

Рассмотрим два чисто электрохимических метода защиты от коррозии. Металл, который нужно защитить от коррозии, присоединяют к более активному металлу, имеющему более отрицательное значение E° . Тогда анодная реакция протекает преимущественно на поверхности металла-протектора, который постепенно растворяется, а его ионы переходят в раствор. Это пример протекторной защиты.

Второй метод — наложение на защищаемый металл потенциала от внешнего источника тока, для того чтобы потенциал его поверхности был более отрицательным, чем E° . При этих условиях металл не будет корродировать. Энергию, требуемую для защиты от коррозии, для какого-либо частного случая можно вычислить, пользуясь рис. К. 8. При втором методе защиты электроны, потребляемые в катодном процессе, поставляются не корродирующим металлом, а внешним источником тока. Величину защитного потенциала (плотности тока) находят, экстраполируя кривую b на рис. К. 8 до точки с потенциалом $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$. Соответствующая данному потенциалу плотность тока (точка A) — это минимальный ток, который должен протекать между защищаемым металлом и вторым (инертным) электродом и обеспечивать такое электронное состояние металла, чтобы металл практически не растворялся.

См. также Пассивность; [8, 10].

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

См. [15].

КУЛОН

Кулон, единица электрического заряда в системе СИ, есть количество электричества, переносимое за 1 с током 1 А ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$).

КУЛОНОМЕТР

Количество электричества, прошедшее через электролитическую ячейку, можно определить, построив кривую зависимости тока от времени: оно равно площади под кривой. Для этого пользуются градуированным гальванометром с малой постоянной времени или химическим кулонометром. Последний представляет собой электролитическую ячейку, соединенную последовательно с экспериментальной ячейкой, так что через обе ячейки проходит одинаковое количество электричества. На катоде или аноде (или на обоих электродах) кулонометра химическая реакция должна протекать со 100%-ным выходом по току и должна быть такой, чтобы ее можно было легко и точно рассчитать. Осаждение серебра на катоде *серебряного кулонометра* (см.), анодное растворение серебра (см. *число Фарадея*) и реакция $2e + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ в *иодном кулонометре* (см.) — все они удовлетворяют этим требованиям. Широко распространен также такой удобный прибор, как *медный кулонометр* (см.).

При малых количествах электричества более чувствителен колориметрический метод. Он применяется, в частности, при измерении количества иода, образующегося в иодном кулонометре, и количества серебра, получающегося при анодном растворении (серебро определяется в виде дитизоната серебра). Можно также использовать объемный анализ. Например, при электролизе воды в катодном отделении происходит реакция $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$, и образующуюся щелочь можно оттитровать стандартной кислотой: 1 см³ кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм³ эквивалентен 0,9649 Кл. Наконец, реакцию разложения воды можно применять в газометрии. В ячейках, в которых катодные и анодные отделения можно соединить, для протекания реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ потребуется 4 фарадея электричества. При этом по общему объему выделивше-

гося (из насыщенного раствора) газа удастся точно рассчитать количество электричества до 10 Кл (при нормальных условиях $0,1791 \text{ см}^3 \equiv 1 \text{ Кл}$).

КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрический метод анализа основан на законе Фарадея (см. *законы Фарадея*), согласно которому количество прореагировавшего вещества прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электрохимическую систему. Метод состоит в том, что измеряют количество электричества или время прохождения неизменяющегося тока. Кулонометрический метод можно применять лишь в тщательно контролируемых условиях: исследуемый процесс должен протекать со 100%-ным выходом по току, причем так, чтобы его конечную точку можно было точно установить. При соблюдении подходящих условий данный метод позволяет быстро определять малые количества вещества.

Кулонометрический метод применяется, в частности, для определения толщины гальванического покрытия. При этом в качестве анода используют небольшой участок поверхности металла известной площади, а всю остальную поверхность изделия закрывают защитным слоем. Гальваническое покрытие растворяют при таком анодном потенциале, при котором не может растворяться подложка; резкое увеличение этого потенциала указывает на окончание реакции. Количество прошедшего электричества измеряют *кулонометром* (см.), включенным последовательно с электролитической ячейкой.

Можно также проводить электролиз в режиме неизменяющегося тока, пользуясь автоматическим регулятором тока. Малые концентрации арсенита определяли путем электролиза раствора, содержащего H_2SO_4 и NaBr , в электролитической ячейке с платиновыми электродами; через анализируемый раствор пропускали постоянный ток 1—10 мА. Для этого использовали диафрагменный электролизер. Бром, образующийся в анодном отделении, непосредственно окисляет AsO_3^{3-} в AsO_4^{4-} . Появление свободного брома указывает на окончание реакции. Этот момент определяли при помощи вторичной цепи из двух платино-

вых электродов, на которых поддерживается разность потенциалов 0,2 В. При такой разности потенциалов не происходит непосредственного окисления AsO_3^{3-} , но молекулы брома могут участвовать в реакции $\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br}^-$. Следовательно, резкий скачок тока в цепи свидетельствует об окончании реакции и может быть использован для выключения основной цепи и для включения самопишущего прибора.

Иногда применяется также «кулоногравиметрия» — метод, при котором измеряют увеличение (или убыль) массы электрода и израсходованное при этом количество электричества. Предположим, что два двухвалентных металла с относительными атомными массами A_1 и A_2 совместно осаждаются на катоде. Прирост массы равен $\omega = \omega_1 + \omega_2$, где ω_1 и ω_2 — соответствующие массы осажденных металлов. Количество же электричества Q , прошедшее через электрохимическую систему, равно

$$Q = 2 \cdot 96\,500 (\omega_1/A_1 + \omega_2/A_2).$$

Эти два уравнения позволяют вычислить пропорцию, в которой осаждаются оба металла.

См. также [18].

Л

ЛИТИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Литий получают процессом электролиза, в основных чертах сходного с тем, который используется для получения натрия (см. *натрий, электрометаллургия*). Электролитом служит расплавленная смесь хлоридов лития и калия при температуре около 680 К. На катоде выделяется преимущественно литий; его стандартный потенциал в воде [$E^\circ(\text{Li}^+, \text{Li}) = -3,05 \text{ В}$] более отрицателен, чем стандартный потенциал калия [$E^\circ(\text{K}^+, \text{K}) = -2,93 \text{ В}$], но в отсутствие воды последовательность расположения этих величин обратная. Кроме того, электропроводность LiCl примерно в четыре раза больше электропроводности KCl , а связывание последнего в комплексное соединение в смеси приводит

в итоге к значительно большей активности иона лития. Электролиз проводится примерно при 8 В, выход по току составляет 85—90%.

М

МАГНИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

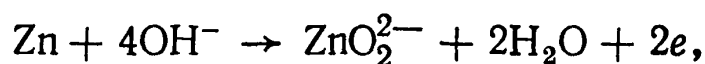
Магний получают электролизом расплавленной смеси хлоридов магния, натрия и кальция, взятых в соотношении примерно 25:60:15. Поскольку эта смесь имеет более высокую плотность, чем расплавленный магний, и рабочая температура в электролизере несколько выше, чем температура плавления магния (924 К), расплавленный металл всплывает на поверхность и удаляется из электролизера. Катодом служит стальной резервуар; графитовый анод помещают в пористый стакан. Выделяющийся хлор поднимается вверх и откачивается для повторного использования при получении хлорида.

Если берутся чистые безводные материалы, то процесс прост; в этом случае выход по току превышает 90% и готовый продукт имеет высокую степень чистоты. Ввиду гигроскопичности исходных материалов основное осложнение в процесс электролиза вносит присутствие воды. Вода не только подвергается электролизу в первую очередь, вызывая тем самым падение выхода по току, но, кроме того, приводит к образованию окиси магния, опускающейся на дно, на что расходуется некоторое количество магния и тем самым увеличиваются его потери.

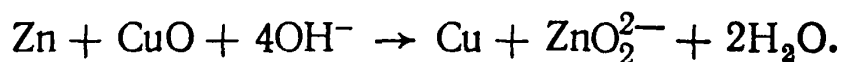
МЕДНООКИСНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Медноокисные элементы надежны, довольно дешевы и широко используются как мокрые (наливные) элементы. Катоды в них представляют собой пористые пластины, изготовленные из порошка окиси меди и какого-либо связующего. Аноды сделаны из цинка; электролитом служит концентрированный раствор гидроокиси натрия. На аноде ио-

ны цинка образуют ионы цинката, а на катоде восстанавливается окись меди:



Суммарную реакцию можно записать в виде



Такой элемент дает постоянное напряжение 0,6 — 0,7 В, которое лишь незначительно уменьшается в процессе разряда элемента.

МЕДНЫЙ КУЛОНОМЕТР

Медный кулонометр, часто называемый «медным вольтметром», — устройство, удобное для измерения количества электричества с вполне достаточной во многих случаях точностью. Для сравнительно небольших токов, используемых в экспериментах по измерению чисел переноса, вполне пригодна конструкция кулонометра, изображенного на рис. М. 1. В небольшой стакан наливают раствор сле-

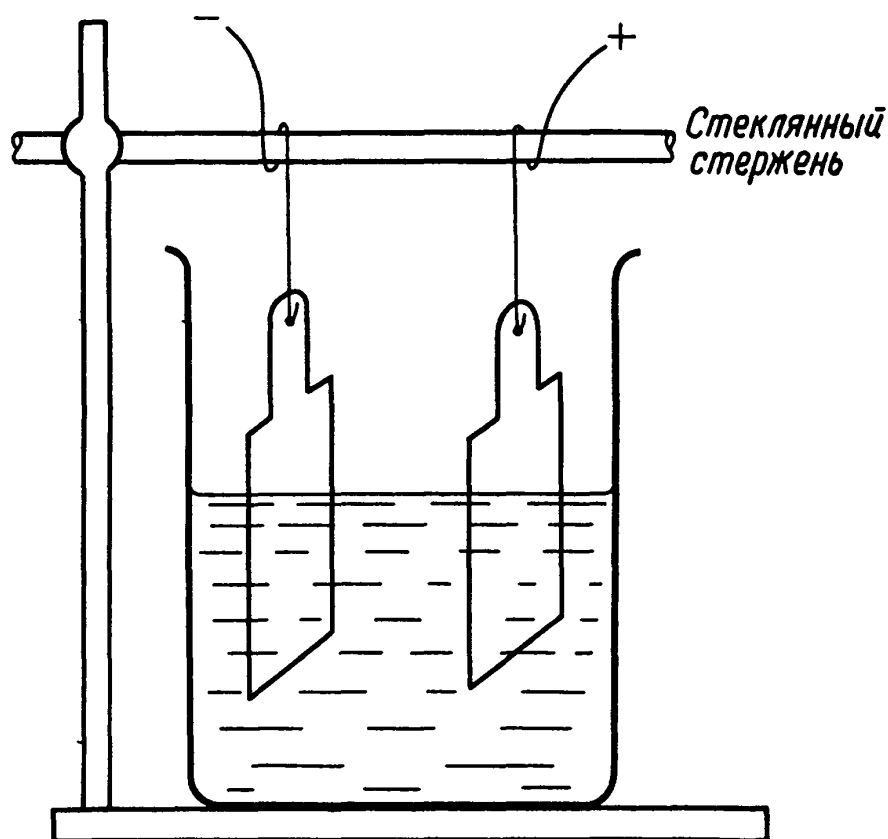


Рис. М. 1. Медный кулонометр для небольших токов.

дующего состава: кристаллогидрат сульфата меди (15 г), серная кислота (5 г), этиловый спирт (5 г), вода (100 г). Оба электрода, изготовленных из медной фольги, тщательно очищенной абразивным порошком, подвешивают на медных проводах (продетых в небольшие отверстия в ушках) к стеклянному стержню. В начале эксперимента электроды опускают в раствор. При этом на катоде образуется розовый осадок меди, а медь анода растворяется. В конце опыта катод вынимают из раствора, промывают водой и спиртом, сушат над слабым пламенем и взвешивают. Количество прошедшего электричества рассчитывают по привесу катода (при прохождении 1 Кл электричества осаждается 0,3295 мг — электрохимический эквивалент меди). При больших токах используют более крупные устройства такого же типа; в них часто предусматривают две анодные пластины, соединенные параллельно и помещенные по разные стороны от катода.

МЕДЬ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Медь может образовать два ряда солей. Из термодинамических данных получают следующие равновесные потенциалы:

$$E(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0,337 + (RT/2F) \ln a(\text{Cu}^{2+})$$

и

$$E(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = +0,521 + (RT/F) \ln a(\text{Cu}^+).$$

Если раствор, содержащий ионы меди, находится в контакте с медным электродом, то в результате переноса электронов между частицами Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 система самопроизвольно переходит в равновесное состояние. Таким образом, устанавливается потенциал E , удовлетворяющий обоим уравнениям, так что можно написать

$$0,337 + (RT/2F) \ln a(\text{Cu}^{2+}) = 0,521 + (RT/2F) \ln a^2(\text{Cu}^+)$$

или

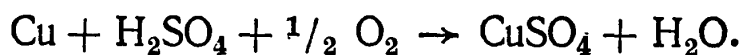
$$0,184 = (RT/2F) \ln [a(\text{Cu}^{2+})/a^2(\text{Cu}^+)] = (RT/2F) \ln (1/K), \quad (1)$$

где K — константа равновесия реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$, которая равна $6,4 \cdot 10^{-7}$. Если раствор имеет единич-

ную активность относительно иона меди(II), то, согласно уравнению (1), активность иона меди(I) должна быть равна $0,184/0,029 = -2 \lg a(\text{Cu}^+)$, или $a(\text{Cu}^+) = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Медь, растворяющаяся на медном аноде в равновесных условиях, будет давать два иона, соотношение концентраций которых определяется равновесной константой диссоциации.

Электролиз применяется для извлечения меди из бедных руд и для регенерации медного скрапа. Медь переводят в раствор в виде сульфата меди(II) и электролиз проводят в ванне с катодом из листовой меди и анодом из свинцового сплава. На аноде выделяется кислород, а в электролите накапливается серная кислота. Когда электролит истощится, в раствор вводят новые порции меди, растворяя ее в серной кислоте.

Поскольку медь высокой чистоты пользуется большим спросом, электролитическая очистка применяется в широких масштабах. Катоды делают из тонких листов меди, а аноды — в виде болванок неочищенного металла. Раствор состоит из сульфата меди(II) и серной кислоты; последняя не только улучшает электропроводность, но и дает некоторые дополнительные преимущества. Плотность тока поддерживается ниже уровня, при котором происходит одновременный разряд водорода, но на обоих электродах имеется заметное *перенапряжение* (см.). В результате вблизи анода образуются ионы меди(I) в концентрации выше равновесной концентрации в объеме раствора. Поэтому, когда ионы за счет диффузии удаляются от анода, становится возможным процесс $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$, приводящий к осаждению порошкообразной меди в ванне. Кислота, содержащаяся в электролите, переводит медь в раствор в соответствии с реакцией



Такие примеси в аноде, как серебро и другие благородные металлы, переходят в анодный шлам, а селен, теллур, мышьяк, сурьма и висмут осаждаются в виде нерастворимых солей. Другие примеси, в частности никель и железо, переходят в раствор и постепенно накапливаются в электролите, который в конце концов приходится заменять.

Иногда применяется биполярная система, в которой меж-

ду катодом и анодом помещают ряд пластин из неочищенной меди, не соединенных с источником питания. Каждая пластина играет роль *биполярного электрода* (см.): с одной ее стороны растворяется загрязненная медь, а на другой — осаждается чистая медь; в конце концов каждая пластина оказывается из чистой меди. Энергетические затраты здесь гораздо меньше, чем в случае двухэлектродной системы, хотя некоторая утечка тока в обход пластин все же происходит. Кроме того, необходим очень точный контроль, поскольку при недостаточном времени электролиза могут остаться слои неочищенного металла, а излишний электролиз — пустая трата энергии.

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОД

См. Ионоселективные электроды.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОД

Металлический электрод обратим по отношению к иону металла, находящемуся в растворе:



Его *электродный потенциал* (см.) вычисляют по уравнению

$$E(M^{n+}, M) = E^{\circ}(M^{n+}, M) + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}).$$

Металлические электроды изготавливают следующим способом. К отрезку медной проволоки, запаянной в стеклянную трубку, припаивают (или присоединяют иным способом) отрезок проволоки или прутка так, чтобы металл выступал из стеклянной трубки. Раствор не должен попадать на соединение медь — металл. Металлические электроды имеют низкое электрическое сопротивление и могут использоваться в простых потенциометрических схемах.

МЕТАЛЛООКИСНЫЙ ЭЛЕКТРОД

См. Сурьмяный электрод.

МЕТОД ГИТТОРФА

Аналитический метод измерения чисел переноса был впервые применен Гитторфом в 1857 г. Схема установки для проведения эксперимента показана на рис. М. 2. Раствор

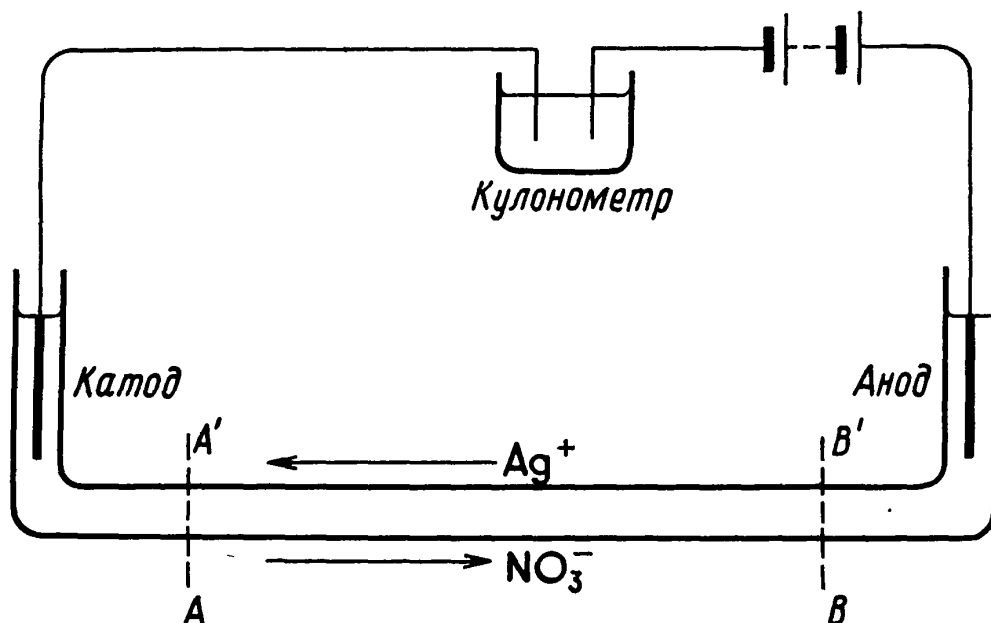


Рис. М.2. Принципиальная схема установки для измерения чисел переноса.

нитрата серебра в ячейке подвергается электролизу с помощью двух серебряных электродов. Согласно законам Фарадея (см.), при пропускании x фарадей электричества на аноде x г-экв серебра переходят в раствор в виде ионов и одновременно x г-экв ионов серебра разряжаются на катоде. Освободившиеся на аноде $96490x$ кулонов отрицательного электричества проходят по внешней цепи к катоду, где они «нейтрализуются» ионами серебра. Благодаря электропроводности раствора цепь замыкается, положительно заряженные ионы серебра мигрируют к катоду, а нитрат-ионы, несущие отрицательный заряд, — к аноду, в результате через раствор переносится $96490x$ кулонов электричества.

По мере прохождения через раствор электрического тока в анодном пространстве увеличивается содержание нитрата серебра, а в растворе, окружающем катод, его содержание уменьшается. Граница изменения концентрации постепенно отодвигается от поверхности электрода, однако концентрация большей части промежуточного раствора ос-

тается без изменений (при условии, что ток проходит не слишком долго), поскольку ионы, мигрирующие из данного объема, заменяются равным количеством других ионов, мигрирующих в противоположном направлении. Сечение AA' на рисунке соответствует точке, где концентрация не изменяется в течение эксперимента; уменьшение концентрации $AgNO_3$ около катода происходит только в «катодной порции» раствора, т. е. влево от AA' . Через плоскость AA' проходит x фарадей электричества, часть которого переносится ионами NO_3^- слева направо, а часть — ионами Ag^+ в противоположном направлении. Их число одинаково, и они переносят эквивалентные заряды, но их скорости могут различаться (разница в размерах и др.). Если скорость движения катиона обозначить через u , аниона — через v , то доля тока, переносимого через плоскость AA' ионом серебра, равна $u/(u+v)$. Таким образом, во время эксперимента в катодную порцию будет входить $ux/(u+v)$ г-экв ионов Ag^+ и $vx/(u+v)$ г-экв NO_3^- будет удаляться из катодного пространства. Одновременно на катоде будет разряжаться и осаждаться x г-экв Ag^+ , так что суммарные потери Ag^+ составят $[x - ux/(u+v)] = vx/(u+v)$. Следовательно,

$$\frac{\text{убыль } AgNO_3 \text{ в катодном пространстве, г-экв}}{\text{количество электричества, фарадей}} = \frac{v}{u+v} = t_a,$$

где t_a — число переноса (см.) аниона.

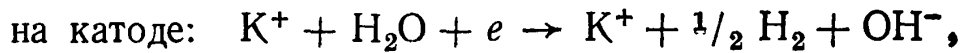
Анализ раствора в анодном пространстве можно провести таким же образом. В результате растворения электрода в раствор переходит x г-экв Ag^+ , причем через плоскость BB' справа налево переходит $ux/(u+v)$ г-экв. Анодная порция, таким образом, увеличится до $[x - ux/(u+v)] = vx/(u+v)$ г-экв Ag^+ , и через плоскость BB' будет проходить равное количество NO_3^- . Следовательно,

$$\frac{\text{увеличение количества } AgNO_3 \text{ на аноде, г-экв}}{\text{количество электричества, фарадей}} = \frac{v}{u+v} = t_a.$$

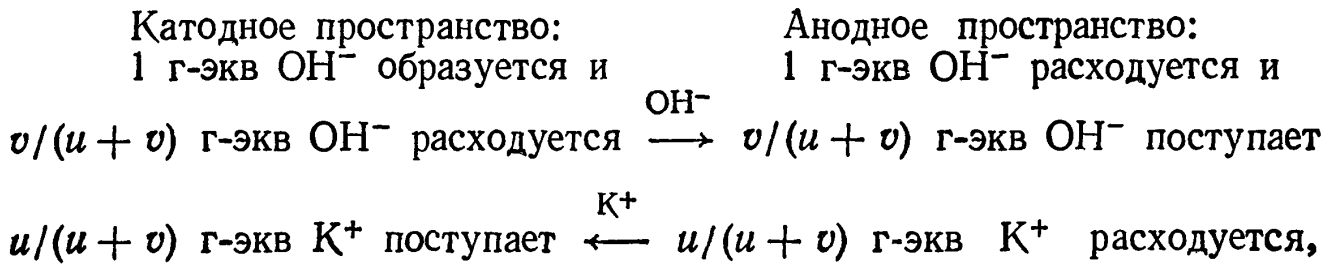
Число переноса катиона находят из равенства $t_k = 1 - t_a$.

При рассмотрении процесса электролиза других электролитов можно исходить из тех же соображений, но результирующая формула будет зависеть от природы электродных реакций. Предположим, что КОН подвергают

электролизу с платиновым электродом. На электродах протекают реакции:



Изменения, происходящие в приэлектродной области, в расчете на 1 фарадей:



отсюда

$$\frac{\text{увеличение количества КОН на катоде}}{\text{число фарадеев электричества}} = \frac{u}{u+v} =$$

$$= \frac{\text{потери на аноде}}{\text{число фарадеев электричества}} = t_K.$$

В этом варианте формулы для числа переноса нет необходимости точно знать распределение изменений концентраций вблизи электродов; однако основные сведения (направление движения частиц и т. п.) необходимы. Если скорости перемещения ионов равны, то ровно половина осажденного серебра (в первом примере) образуется за счет миграции ионов серебра в катодное пространство. Другая половина ионов серебра поставляется раствором нитрата серебра, находящимся в прикатодном пространстве, где его концентрация убывает (концентрация нитрат-ионов также уменьшается вследствие миграции в сторону анода). Благодаря этому соль диффундирует в направлении уменьшения концентрации из объема раствора к электроду за счет диффузии; таким образом поставляется вторая половина осажденного серебра (и поддерживается миграция нитрат-ионов в направлении от катода). При прохождении стационарного тока градиент концентрации возрастает до величины, достаточной для создания потока диффундирующих ионов.

Заметим, что эти рассуждения основаны на прохожде-

нии ионов в фиксированный приэлектродный объем и из него. Этот объем ограничен плоскостями AA' и BB' , а прирост или потеря электролита рассчитана для постоянного количества растворителя. При очень точной работе должны учитываться изменения объема последнего. Движение растворителя под действием тока также вносит свой вклад в подвижность ионов, причем в неодинаковой степени, если сольватная оболочка одного из ионов содержит больше частиц растворителя, чем сольватная оболочка другого. Были сделаны попытки определить «истинные» числа переноса (которые были бы откорректированы с учетом данного эффекта) добавлением неэлектролита в качестве вещества сравнения (при этом наблюдают за любым изменением концентрации вещества сравнения вблизи электрода). Если предположить, что вещество, взятое для сравнения, не двигается под действием электрического тока, то таким образом, казалось бы, можно определить вклад в подвижности ионов, вызванный движением воды. Однако эти попытки были безуспешны, так как величины подвижностей ионов сильно различались в зависимости от природы вещества, взятого для сравнения.

Экспериментальная установка

При выборе экспериментальной установки следует придерживаться следующих соображений:

а) Установка должна быть прочно закреплена и не вибрировать, чтобы свести к минимуму перемешивание.

б) Если при электролизе образуются газы, то электроды следует помещать в верхней части электролита. Если состав жидкости изменился, ее нужно удалить и заменить электролитом первоначального состава.

в) Если раствор в приэлектродном пространстве становится более концентрированным (плотность раствора увеличивается), то электроды следует помещать в нижней части электролита, а если его плотность уменьшается, то в верхней части электролита.

г) Плотность тока не должна быть слишком высокой во избежание нагревания раствора, иначе конвекционные токи могут вызвать перемешивание; ток не должен проходить в течение длительного времени, в противном случае

перемешивание будет влиять на состав промежуточного раствора.

д) На пути прохождения тока не должно быть конструктивных деталей (кранов и т. п.), вызывающих локальный перегрев и перемешивание раствора.

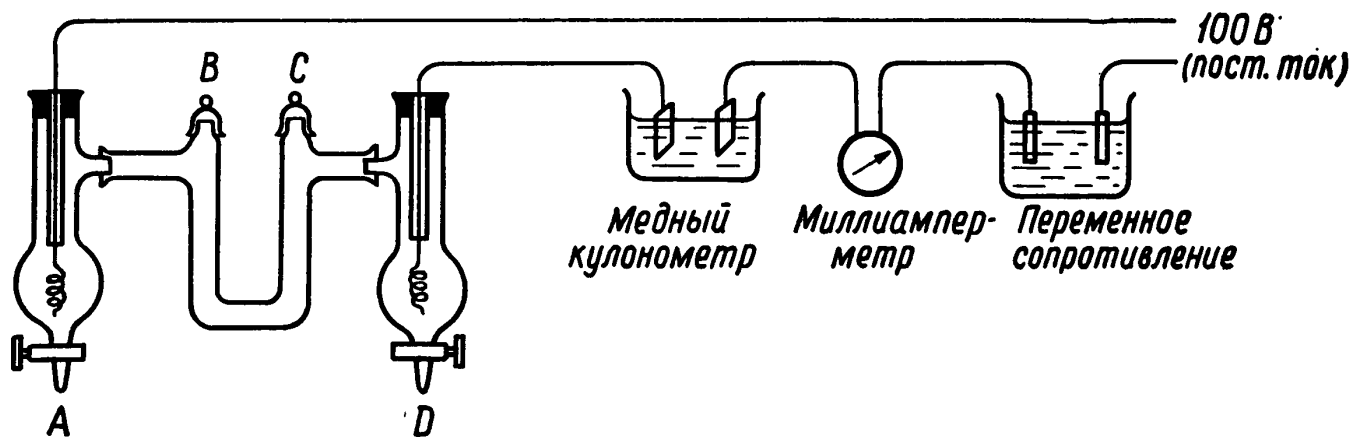


Рис. М.3. Экспериментальная установка для определения чисел переноса методом Гитторфа.

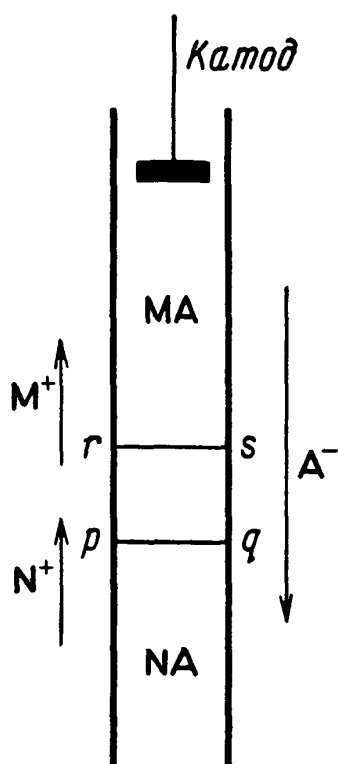
Обычно применяют установку, представленную на рис. М. 3. Ячейку заполняют раствором электролита и пропускают ток 10—20 мА в течение 1—2 ч. Промежуточные порции удаляют через отверстия B и C, причем состав раствора не должен меняться. С помощью кранов A и D отбирают одну или одновременно обе порции электролита (из катодного и анодного пространств), взвешивают и анализируют.

Предположим, что раствор нитрата серебра, содержащий 0,0847 г AgNO_3 в 10,058 г раствора, подвергали электролизу на двух серебряных электродах. После электролиза часть раствора весом 27,04 г, отобранная из анодного пространства, содержала 0,2818 г AgNO_3 , в то время как на катоде кулонометра осадилось 0,0194 г меди. Для расчета брали именно анодную порцию, которая содержала 0,2818 г AgNO_3 и 26,76 г H_2O . Перед электролизом раствор содержал $26,76 \cdot 0,0847/9,973 = 0,2273$ г AgNO_3 . Прирост AgNO_3 составлял, следовательно, $0,0545/170 = 0,000321$ г-экв. Количество прошедшего электричества равно $0,0194/31,79 = 0,000610$ фарадей, и $t_a = 321/610 = 0,526$, а $t_k = 1 - t_a = 0,474$.

См. также [7, 16].

МЕТОД ДВИЖУЩЕЙСЯ ГРАНИЦЫ

В методе движущейся границы, применяемом для определения чисел переноса (см.), наблюдают за движением границы раздела между исследуемым и индикаторным растворами в условиях постоянного тока.



Для того чтобы получить точные результаты, нужно иметь четкую границу раздела. Для этого необходимо соблюдать следующие условия: а) оба электролита должны иметь общий анион, если изучается движение катионов, и наоборот; б) электропроводность индикаторного иона должна быть ниже электропроводности исследуемого иона; в) раствор с меньшей плотностью должен располагаться поверх другого; г) концентрации двух растворов должны быть в определенном соотношении.

Рис. М.4. Определение чисел переноса методом движущейся границы: условия, необходимые для получения четкой границы.

Для того чтобы получить нужное соотношение концентраций, рассмотрим рис. М.4. Вначале исследуемый электролит МА отделен от электролита НА четкой границей на линии pq . После того как через раствор пройдет x фарадей

электричества, граница раздела переместится на линию rs ; при этом она должна оставаться совершенно четкой. Следовательно, в объеме V , заключенном между линиями pq и rs , электролит МА полностью заместился электролитом НА. Количество ионов M^+ , перенесенных током через плоскость rs , составляет $t_{M^+}x$ молей, и поскольку прежде это количество ионов M^+ занимало объем V , то

$$t_{M^+}x = c_1V, \quad (1)$$

где c_1 — концентрация электролита МА.

Аналогичным образом количество ионов N^+ , перенесенных через воображаемую плоскость pq , составляет $t_{N^+}x$

молей и

$$t_{N+x} = c_2 V, \quad (2)$$

где c_2 — концентрация электролита НА. Деление уравнения (2) на уравнение (1) дает искомое соотношение:

$$c_2/c_1 = t_{N+}/t_{M+}. \quad (3)$$

Индикаторный ион с более низкими электропроводностью и числом переноса должен быть взят соответственно в более низкой концентрации.

Чтобы точно удовлетворить этому условию, число переноса, подлежащее определению, должно быть известно заранее. К счастью, было установлено, что если уравнение (3) удовлетворяется с точностью до 10 %, то автоматически достигается четкость границы раздела. Причина этого заключается в том, что в растворе с меньшей проводимостью, следующем за границей раздела (индикаторный раствор), наблюдается больший градиент потенциала, чем в растворе, находящемся перед границей раздела (исследуемый раствор); следовательно, любой ион M^+ , находящийся позади границы раздела, будет ускоряться, а любой ион N^+ , опережающий границу раздела, будет замедляться. Тенденция к усилению резкости границы раздела может проявляться и при прерывании тока; в этом случае граница раздела размывается, однако, если ток включить снова, она восстанавливается.

Очень точные результаты были получены Мак-Иннесом и Лонгсвортом с помощью прибора, показанного на рис. М. 5. Со-

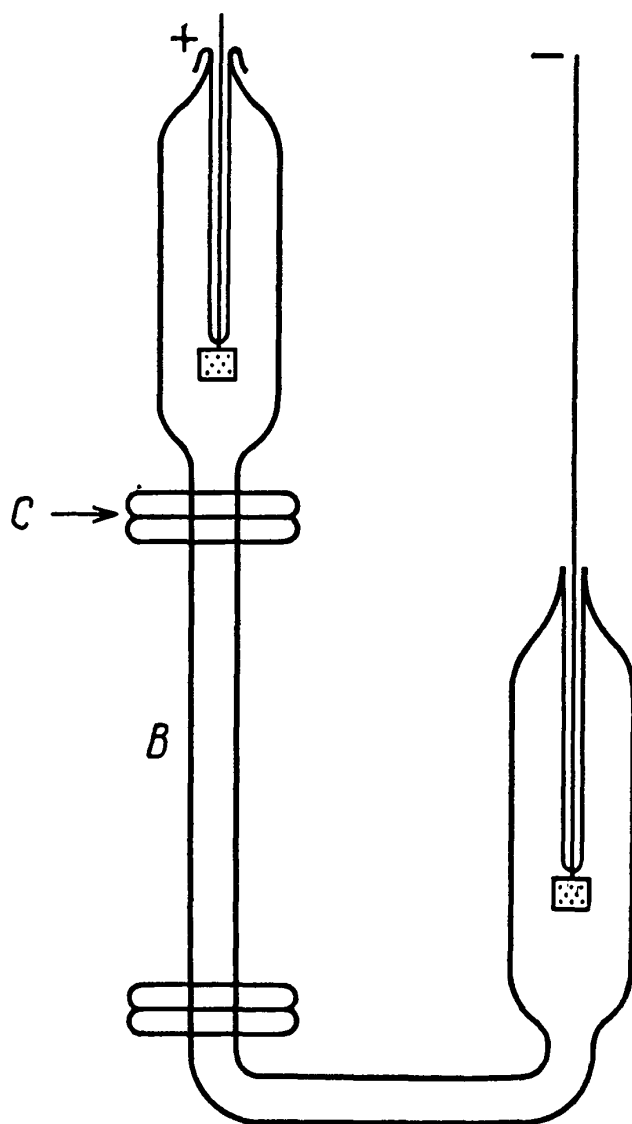


Рис. М.5. Прибор для проведения измерений методом движущейся границы.

суды с электродами заканчиваются стеклянными дисками, с помощью которых сосуды можно вводить или выводить из соединения с градуированной трубкой B . Верхняя пара дисков используется в случае опускающейся границы раздела, а нижняя пара — в случае поднимающейся границы. В первом случае трубку B и сосуд с катодом полностью заполняют исследуемым раствором, а сосуд с анодом заполняют индикаторным раствором при положении дисков, исключающем контакт растворов между собой. Затем диски совмещают друг с другом (один скользит по другому), на линии C формируется четкая граница раздела, и эксперимент начинается. Движение границы раздела определяют по изменению коэффициентов преломления растворов, а число переноса рассчитывают по уравнению (1). Если в течение s секунд проходит постоянный ток I ампер, то $x = Is/F$ и

$$t_+ = cVF/Is.$$

Объем V , соответствующий продвижению границы раздела, замеряется по градуированной трубке B , однако при точных работах нужно ввести поправки на некоторое изменение объема за счет электролиза.

В одном из вариантов этого метода оба раствора сначала разделяются пористым диском, а вещество, проходящее через него во время электролиза, определяется аналитически.

См. также [13, 16].

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Как и для обычных химических реакций, большую часть сведений о механизме электролитических процессов получают, измеряя их скорости, о которых в данном случае удобно судить по силе тока. При этом основной переменной является не температура, а потенциал электрода, и отправной точкой для теоретического анализа служат такие соотношения, как *уравнение Тафеля* (см.). Но здесь могут встретиться такие же трудности, как и при исследовании обычной кинетики реакций в растворах. Реакция протекает по наилегчайшему пути, который обычно включает несколько последовательных стадий, и задача состоит в том, чтобы выявить эти стадии и установить, какая из них —

скоростью определяющая. Кроме того, электродные процессы являются гетерогенными реакциями, и поэтому необходимо учитывать каталитические свойства электрода и его адсорбционную способность по отношению к различным присутствующим веществам.

В отличие от химической реакции электрохимическая реакция включает хотя бы одну стадию, связанную с пе-

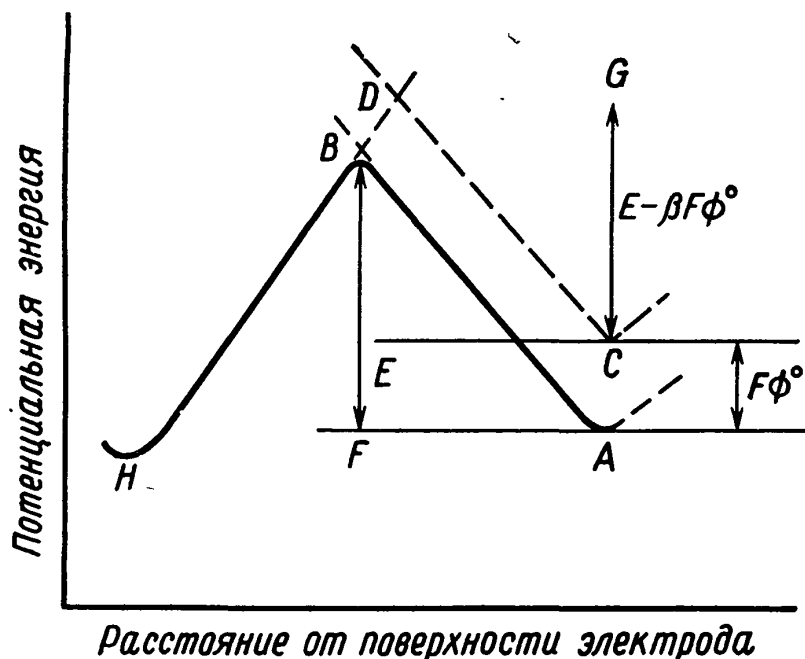


Рис. М.6. Кривая потенциальной энергии.

реходом электронов через границу раздела электрод — раствор. Рассмотрим катодный процесс, в котором происходит разряд однозарядного гидратированного катиона. Разряжаться будут лишь те катионы, которые ближе всего находятся к электроду, т. е. катионы во внешней плоскости Гельмгольца (см. *двойной электрический слой*). Разряд этих катионов графически можно представить в виде энергетической диаграммы, изображенной на рис. М. 6. Катионы должны обладать такой энергией, чтобы достигнуть вершины энергетического барьера, — эта дополнительная энергия идет на растяжение связей и разрыхление структуры гидратной оболочки иона. На вершине барьера катионы присоединяют электроны соответствующей энергии и переходят в устойчивое состояние на поверхности электрода. В отсутствие электрического поля скорость реакции может быть записана в виде

$$v = k c_A \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где E — химическая энергия активации. Если концентрацию ионов c_A на границе раздела выразить в моль/см², то для v будем иметь размерность моль/(см²·с). Умножая обе части равенства (1) на число Фарадея, для плотности тока получим следующее выражение:

$$j = Fv = Fkc_A \exp(-E/RT).$$

Однако в действительности, как только составлена электродная система, на границе раздела сразу же возникает потенциал, который возрастает до тех пор, пока не уравняются скорости обоих противоположных процессов $A + n H_2O \rightleftharpoons A^+(H_2O)_n + e$ и не установится равновесие. В этом случае возникает равновесная разность потенциалов ϕ° и нужно учитывать соответствующий электрический вклад в энергию системы. На левой части приведенного уравнения окислительно-восстановительной реакции это сказывается слабо, поскольку в ней фигурируют нейтральные компоненты. Энергия же электрона изменяется на $e\phi^\circ$ (или на $F\phi^\circ$ в пересчете на один моль). Эту энергию необходимо добавить к энергии частиц, фигурирующих в правой части уравнения реакции. Если принять приближенно, что при переходе через двойной слой энергия изменяется линейно с расстоянием, то линия AB на рис. М. 6 должна сместиться вверх на расстояние, соответствующее величине $F\phi^\circ$, и занять положение CD . Таким образом, энергия активации изменится на величину, соответствующую разности высот BF и CG . Эта величина меньше $F\phi^\circ$, и изменение энергии активации можно записать в виде $\Delta E = -\beta F\phi^\circ$, где множитель β называется коэффициентом симметрии*. Анализ диаграммы показывает, что β зависит от величины углов между линиями AB и HD и горизонталью. Если эти углы равны, то $\beta = \frac{1}{2}$, и экспериментально полученные данные весьма близки к этому значению. Естественно, что в понижении энергии активации участвует не вся разность потенциалов, а лишь часть ее, причем именно та, которую

* В отечественной литературе эта величина называется коэффициентом переноса и обозначается буквой α ; буквой β обозначают коэффициент переноса обратной реакции, причем $\alpha + \beta = 1$. Принятое авторами деление на коэффициент симметрии и коэффициент переноса сейчас не используется. — Прим. ред.

ион должен преодолеть, чтобы достичь промежуточного состояния. Если же рассматривать обратную реакцию, в которой положительный ион должен покинуть поверхность и двигаться против поля, то на него будет влиять лишь доля полной разности потенциалов, равная $1 - \beta$, так что энергия активации возрастет на величину $\Delta E' = (1 - \beta)F\phi^\circ$.

Чтобы учесть эти эффекты, уравнение (1) следует видоизменить. Для реакции ионизации

$$\vec{j} = Fk_1c_A \exp \{ - [E + (1 - \beta) F\phi^\circ] / RT \}, \quad (2)$$

а для реакции разряда

$$\overleftarrow{j} = Fk_2c_A \exp [- (E - \beta F\phi^\circ) / RT]. \quad (3)$$

Но при равновесном потенциале ϕ° суммарный (результатирующий) ток равен нулю, т. е. $\vec{j} = \overleftarrow{j} \equiv j_0$, где j_0 — плотность тока обмена (см.).

При любом другом электродном потенциале это равенство не выполняется и суммарный ток будет отличаться от нуля. Предположим, что электродный потенциал становится более отрицательным из-за наличия *перенапряжения* (см.) η . Рассуждая так же, как и раньше, приходим к выводу, что энергия активации процесса разряда катиона уменьшается на $\beta F(\phi^\circ + \eta)$, а энергия активации реакции ионизации увеличивается на $(1 - \beta)F(\phi^\circ + \eta)$. Поэтому вместо уравнений (2) и (3) можно написать

$$\vec{j} = Fk_1c_A \exp \{ - [E + (1 - \beta) F\phi^\circ + (1 - \beta) F\eta] / RT \}, \quad (4)$$

$$\overleftarrow{j} = Fk_2c_A \exp [- (E - \beta F\phi^\circ - \beta F\eta) / RT]. \quad (5)$$

Однако нет необходимости пользоваться этими полными выражениями, поскольку уравнения (2) и (3) дают плотность тока обмена j_0 при стандартном равновесном потенциале. Подставляя величину j_0 в уравнения (4) и (5), получаем токи, обусловленные приложенным перенапряжением:

$$\vec{j} = j_0 \exp [- (1 - \beta) F\eta / RT]$$

и

$$\overleftarrow{j} = j_0 \exp (\beta F\eta / RT).$$

Для суммарного тока имеем

$$\begin{aligned} &= \overleftarrow{j} - \overrightarrow{j} = j_0 \exp(\beta F \eta / RT) - j_0 \exp[-(1 - \beta) F \eta / RT] = \\ &= j_0 \exp\{\beta F \eta / RT - [-(1 - \beta) F \eta / RT]\}. \end{aligned} \quad (6)$$

При больших катодных перенапряжениях \overrightarrow{j} становится пренебрежимо малым, и поэтому можно написать

$$\overleftarrow{j} = j = j_0 \exp(\beta F \eta / RT)$$

или

$$\ln j = \ln j_0 + \beta F \eta / RT. \quad (7)$$

Это соотношение эквивалентно уравнению Тафеля, чем и подтверждается правильность изложенной теории. Аналогичный результат можно получить для тока ионизации, когда потенциал электрода намного положительнее равновесного.

При небольшом перенапряжении ($\eta < 0,01$ В) ни одним из противоположных процессов нельзя пренебрегать и следует учитывать оба процесса. Однако при малых η уравнение (6) можно упростить, заменив каждую экспоненту в нем первым членом разложения ее в степенной ряд.

Тогда при $\beta = \frac{1}{2}$

$$j = j_0 (F \eta / 2RT) - j_0 (-F \eta / 2RT) = j_0 F \eta / RT. \quad (8)$$

Таким образом, при малых перенапряжениях суммарный ток прямо пропорционален перенапряжению. Линейный участок кривой $j - \eta$ показан на рис. Т. 1 и Т. 2 (см. *ток обмена*), причем в каждом конкретном случае наклон кривой определяется величиной j_0 для рассматриваемого электродного процесса.

Если эти результаты для одноэлектронного процесса переноса, соответствующие уравнению (7) в случае больших перенапряжений и уравнению (8) в случае малых перенапряжений, применяются при выводе выражения для тока суммарной электролитической реакции, то при этом необходимо учитывать упрощения, используемые при выводе уравнений (7) и (8). В частности, предполагалось, что эффективная поверхность электрода постоянна и влияние адсорбции на эту поверхность незначительно. Кроме того,

если c_A и ϕ в уравнениях представляют собой соответственно концентрацию ионов в объеме раствора и разность потенциалов между раствором и электродом, то в эти величины необходимо ввести поправку, связанную с потенциалом диффузной части двойного слоя*. К тому же в принятом приближении о существовании линейной зависимости энергии от расстояния величина β постоянна, однако нелинейный участок, всегда имеющийся вблизи вершины барьера, приводит к уменьшению β с ростом η в тех случаях, когда энергия активации мала и перенапряжение велико.

Чтобы объяснить механизм электродной реакции, необходимо, во-первых, знать химические особенности реакции, число участвующих в ней электронов и состав раствора. Во-вторых, из тафелевского наклона (см. *активационное перенапряжение*) следует определить коэффициент переноса α . Для простого электронного переноса он равен коэффициенту симметрии β , но в более общем случае коэффициент α равен коэффициенту β , умноженному на число электронов, участвующих в реакции, и зависит от других параметров суммарного процесса. Для определения порядка реакции по каждому компоненту раствора изменяют поочередно концентрацию каждого компонента и наблюдают за изменением плотности тока при постоянном потенциале. Кроме того, чтобы идентифицировать стадии суммарного электродного процесса, можно рассматривать, как и при изучении кинетики обычных химических реакций, изотоп-

* Так называемая поправка Фрумкина на ψ_1 -потенциал. На величину энергии активации электродных реакций влияет не вся разность потенциалов на границе электрод — раствор, а только та ее часть, которая имеется между электродом и точкой нахождения реагирующей частицы; в первом приближении можно считать, что

$$i = kc \exp [- (\phi - \psi_1) \alpha n_a F / RT],$$

где ψ_1 — потенциал диффузной части двойного электрического слоя. Следует также иметь в виду, что если реагирующая частица несет заряд z , то ее концентрация зависит от распределения потенциала в двойном слое и в уравнение для тока в том же приближении необходимо подставить величину

$$c = c_0 \exp (- \psi_1 z F / RT),$$

где c_0 — концентрация в объеме раствора. — *Прим. ред.*

ные эффекты, изменение рН и влияние добавок. Наконец, точно так же, как в обычной кинетике используются релаксационные методы, здесь можно изучать переходные процессы при импульсном или переменном токе с целью выявления промежуточных стадий реакций и получения информации об адсорбционных явлениях на поверхности электрода. Некоторые примеры исследования таких механизмов приведены в статье *реакция выделения водорода* (см.).

См. также [4]; Thirsk H. R., Harrison J. A., Guide to the Study of Electrochemical Kinetics, Academic Press, 1972.

МИНИМУМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В некоторых случаях кривая зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации проходит через минимум. Такой ход кривой характерен для растворов солей в пиридине, двуокиси серы и алифатических аминах (растворителях с диэлектрической проницаемостью около 10), а также для водных растворов феррицианида лантана и коллоидных электролитов.

Поскольку ионные электропроводности вряд ли могут увеличиваться с концентрацией, наличие минимума можно объяснить лишь тем, что изменяется число или тип ионов в растворе. При этом даже нет необходимости предполагать какое-либо радикальное изменение типа ионизационного процесса. Диссоциация частично диссоциированного бинарного электролита описывается уравнением

$$\frac{\gamma_+ \gamma_- \alpha^2 c}{1 - \alpha} = K. \quad (1)$$

Если в некотором интервале концентраций произведение $\gamma_+ \gamma_-$ уменьшается быстрее, чем увеличивается концентрация c , то для сохранения равновесия необходимо, чтобы повысилась степень диссоциации, ибо быстрое уменьшение коэффициентов активности ионов скомпенсируется увеличением их числа. Увеличение же α приводит к росту электропроводности.

Уравнение Дебая—Хюккеля для среднего коэффици-

ента активности иона имеет вид

$$- \lg \gamma_{\pm} = \frac{A (\alpha c)^{1/2}}{1 + Ba (\alpha c)^{1/2}}, \quad (2)$$

где A и B — известные коэффициенты, постоянные для данного растворителя при заданной температуре; a — средний диаметр ионов. По этой формуле можно рассчитать средний коэффициент активности γ_{\pm} . Если $a = 4 \cdot 10^{-10}$ м при 298 К, то уравнения (1) и (2) указывают на наличие минимума степени диссоциации при концентрации $\alpha c = 0,005$ моль/дм³ для растворителя с диэлектрической проницаемостью 12 и при $\alpha c = 0,001$ моль/дм³ для растворителя с диэлектрической проницаемостью 7. Таким образом, подобное объяснение согласуется с экспериментальными данными для неводных растворителей.

С такой точки зрения для водного раствора 1:1-зарядных солей не должно быть минимума диссоциации, но водный раствор феррицианида лантана $\text{LaFe}(\text{CN})_6$, для которого произведение валентностей равно 9, по силе межйонного взаимодействия сравним с раствором 1:1-зарядной соли в среде с диэлектрической проницаемостью 9, так что здесь применимо указанное объяснение (рис. М. 7).

Минимумы наблюдаются и для водных растворов веществ, образующих мицеллы. Типичный пример — раст-

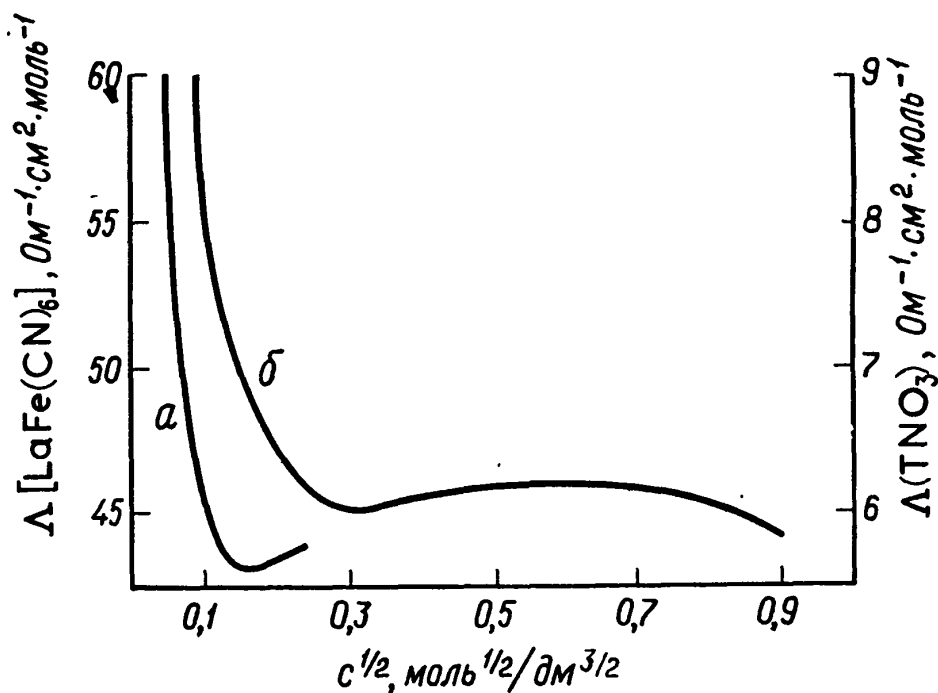


Рис. М.7. Минимумы электропроводности для нитрата тетра-изоамиламмония (TNO_3) в смеси вода—диоксан (14,95% H_2O , $\epsilon = 8,5$) (кривая a) и феррицианида лантана в воде (кривая b).

вор цетилпиридинийбромиде, который содержит мицеллы приблизительного состава $[\text{Cet}_{68}\text{Br}_{53}]^{15+}$ и эквивалентное число свободных ионов Br^- . В этом крайнем случае уравнение (2) непригодно для количественных расчетов, но ка-

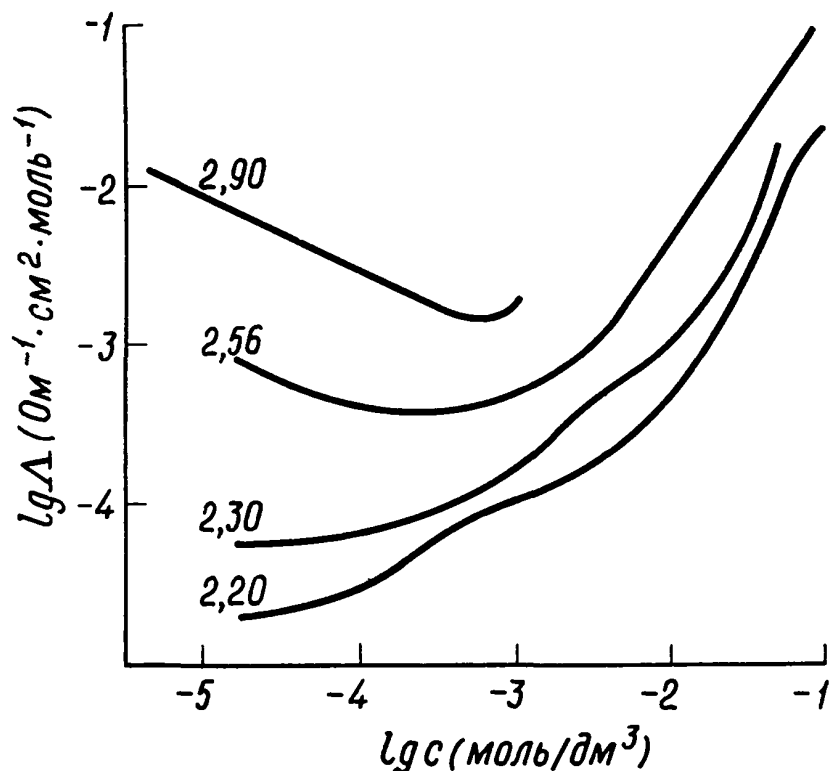


Рис. М.8. Электропроводность нитрата тетра-изо-амиламмония в смеси диоксан—вода. На кривых указана диэлектрическая проницаемость растворителя.

чественно экспериментальные данные можно объяснить так, как говорилось выше, если рассматривать процесс диссоциации



Для растворов в растворителях с очень низкой диэлектрической проницаемостью минимумы электропроводности весьма обычны (рис. М. 8). Более того, для растворов с низкой величиной Λ электропроводность может монотонно возрастать с концентрацией во всем доступном для измерений интервале. Это объясняют образованием сначала тройных ионов (+ — +, — + —), а затем агрегатов из четырех или большего числа ионов.

См. также [6, 13].

МОЛЬНАЯ ИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Недавно принятые рекомендации, касающиеся единиц и символов, определяют подвижность иона u как его скорость в условиях единичного градиента потенциала. Однако в прошлом большинство авторов использовали этот термин как удобный синоним эквивалентной ионной электропроводности Λ_i . Между ними существует соотношение $\Lambda_i = Fu_i$, и его следует всегда помнить при чтении специальной литературы.

Выражение для ионной электропроводности получают комбинированием выражений для электропроводности и числа переноса (см.). Число переноса катиона электролита определяет долю тока, переносимого катионом; если мы умножим его на мольную электропроводность полностью диссоциированного бинарного электролита, то получим мольную электропроводность катиона $t_k \Lambda = \Lambda_k$ и аналогичным образом $t_a \Lambda = \Lambda_a$.

Точные данные для обычных ионов в воде при 298 К можно взять из работы Мак-Иннеса, Шидловского и Лонгс-

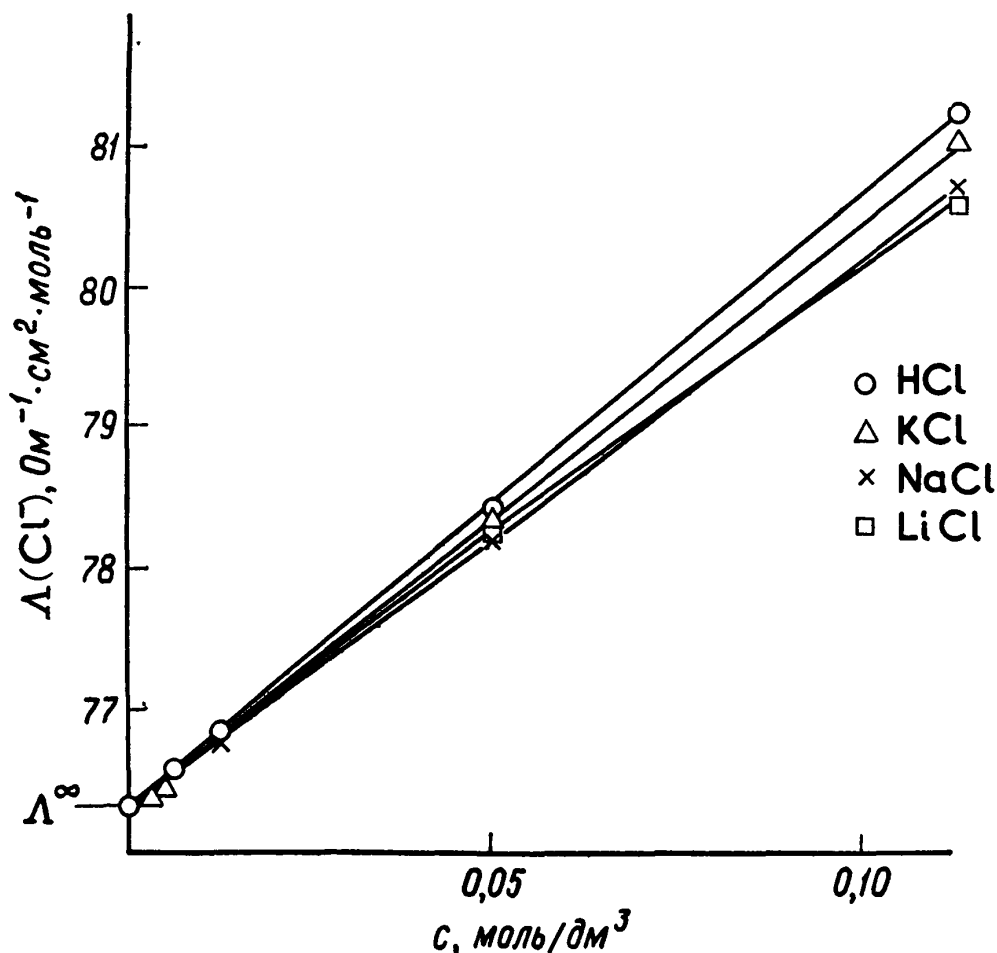


Рис. М.9. Ионная электропроводность растворов, содержащих хлорид-ион.

ворта. Эти авторы определяли числа переноса и электропроводность HCl , KCl , NaCl и LiCl при различных концентрациях и затем вычисляли значения мольной электропроводности хлорид-иона в этих растворах. Полученные величины были экстраполированы в соответствии с уравнением Шидловского (см. *электропроводность при бесконечном разбавлении*) (рис. М. 9). Таким путем для хлорид-иона можно получить точную величину $\Lambda^\infty(\text{Cl}^-) = 76,34 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а вычитанием ее из значений Λ^∞ для четырех электролитов получаются величины Λ_i^∞ для четырех катионов. Числа переноса для других ионов теперь уже не нужны, так как мольную электропроводность катиона можно определить вычитанием мольной электропроводности хлорид-иона из Λ^∞ хлорида данного катиона, а мольную электропроводность аниона — вычитанием мольной электропроводности натрия или калия из Λ^∞ натриевой или калиевой соли. Для наиболее часто встречающихся ионов данные приведены в табл. М. 1.

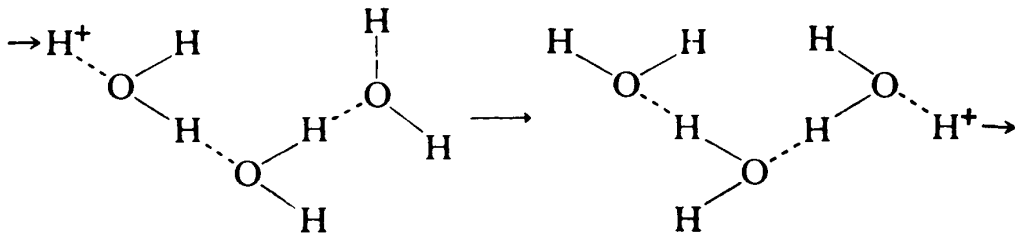
Таблица М.1

Мольная ионная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$)
при 298 К

Катионы	Λ_i^∞	Анионы	Λ_i^∞
H^+	349,8 ₁	OH^-	198,3
Li^+	38,6 ₈	F^-	55,4
Na^+	50,1 ₀	Cl^-	76,3 ₄
K^+	73,5 ₀	Br^-	78,1 ₄
Ag^+	61,9 ₀	I^-	76,8 ₄
NH_4^+	73,5 ₅	NO_3^-	71,4 ₆
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,0 ₅	Ацетат	40,9 ₀
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5 ₀	Пикрат	31,4
$1/2\text{Cu}^{2+}$	56,6	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0 ₂
$1/3\text{La}^{3+}$	69,7 ₅	$1/3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	100,9

Сравнительно большие величины мольной ионной электропроводности наблюдаются для ионов H^+ и OH^- , что

связано со способностью молекул воды образовывать водородные связи. В результате протон приобретает способность двигаться под действием тока путем обмена между молекулами воды, и скорость такого передвижения оказывается более высокой, чем скорость передвижения протона путем обычного процесса миграции. Механизм «перескока» протона для воды выглядит следующим образом:



Аналогичный механизм имеет место и в случае иона OH^- . Значения мольной электропроводности для других ионов более близки между собой. Низкое значение мольной электропроводности для пикрат-иона является следствием его большого размера; такое же влияние размера прослеживается в гомологических рядах ионов органических кислот — с увеличением размера подвижность падает. Однако у щелочных металлов наблюдается противоположная зависимость величин мольной электропроводности от их радиуса. Это обусловлено эффектами гидратации; небольшой ион лития ориентирует и удерживает молекулы воды благодаря сильному ион-дипольному взаимодействию, тогда как более слабое притяжение молекул воды большими ионами приводит в итоге к эффекту разупорядочения структуры из-за того, что вблизи них наблюдается разрыв водородных связей между молекулами воды.

Роль заряда

Мольная электропроводность иона зависит от заряда, который он несет, и его подвижности при единичном градиенте потенциала. При сравнении мольных электропроводностей первый фактор обычно исключают; так, мольную электропроводность сульфат-иона при 298 К можно было бы представить как $\Lambda^\infty(\text{SO}_4^{2-}) = 160,04$, но гораздо чаще задают величину $\Lambda^\infty(1/2\text{SO}_4^{2-}) = 80,02$. Аналогичным образом

получены данные и для других многозарядных ионов, представленных в табл. М. 1. Таким образом, принимают во внимание лишь второй фактор: сила, действующая на ион, движущийся в электрическом поле, пропорциональна его заряду, так что (при прочих равных условиях) можно ожидать пропорциональной зависимости между подвижностью и зарядом. Это практически и наблюдается в случае комплексных ионов — аммиакатов кобальта:

$$\Lambda^\infty ([\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+) = 36,3,$$

$$\Lambda^\infty (1/2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}) = 70,4,$$

$$\Lambda^\infty (1/3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 101,9.$$

Однако у ионов меньших размеров положительное влияние увеличения заряда частично снижается из-за более сильного взаимодействия в системе ион—растворитель. Для двухосновных кислот, как правило, подвижность иона типа X^{2-} примерно в 1,7 раза больше подвижности иона типа HX^- ; эта тенденция к более медленному росту подвижности по сравнению с увеличением заряда наиболее отчетливо проявляется у простых элементарных ионов. Na^+ , Ca^{2+} и La^{3+} имеют примерно одинаковый радиус в кристаллической решетке, а их подвижности при 298 К составляют соответственно 50,1, 59,5 и 69,7.

Электропроводность и температура

Для величин ионной электропроводности характерны значительные температурные коэффициенты. Значения элек-

Таблица М.2

Зависимость мольной электропроводности хлорид-иона от температуры

Температура, К	$\Lambda^\infty (\text{Cl}^-)$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
288	61,42
298	76,35
308	92,21
318	108,90

тропроводностей в воде для ряда температур могут быть взяты из данных Гордона для хлорид-иона (табл. М. 2).

Из этих значений можно получить данные для других ионов. Сопоставление этих данных показывает, что на электропроводность основное влияние оказывает изменение вязкости растворителя. Если бы точно выполнялся закон Стокса, то произведение $\Lambda_i^\infty \eta$ было бы постоянным. В грубом приближении это справедливо для больших ионов типа пикрата и NEt_4^+ , а также для сильно «гидратированных» ионов, таких, как Li^+ и La^{3+} , при условии что «эффективный радиус» этих ионов не изменяется с температурой. Для однозарядных ионов типа K^+ , Cl^- , Br^- с большим ионным радиусом произведение уменьшается с увеличением температуры; при переходе от 237 к 373 К оно уменьшается примерно на 30 %, что, по-видимому, является следствием ослабления «эффекта разупорядочения структуры» по мере уменьшения количества водородных связей в растворителе.

Ионные электропроводности в неводных растворителях

Данные по ионной электропроводности в неводных растворителях значительно более фрагментарны из-за небольшого количества проведенных измерений чисел переноса. Если таких данных нет, приближенные значения можно получить, используя правило Вальдена: $\Lambda_i^\infty \eta = \text{const}$. Данные Вальдена подтвердили постоянство этого произведения, вытекающего из закона Стокса, для пикрата тетраэтиламмония в большом количестве растворителей; приближенные величины для других ионов можно получить, исходя из значения $\Lambda_i^\infty \eta = 0,270 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, определенного для иона пикрата в воде.

См. также [26].

МОСТ УИТСТАНА

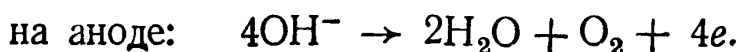
См. Электропроводность.

Н

НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ***НАТРИЙ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ**

Натрий можно выделить электролизом водных растворов на ртутном катоде. Поскольку стандартный электродный потенциал натрия $E^\circ(\text{Na}^+, \text{Na})$ составляет $-2,71$ В, на катоде гораздо легче протекает разряд воды с образованием водорода даже при условии высокого водородного *перенапряжения* (см.), имеющего место на ртутном катоде. Однако то обстоятельство, что натрий образует интерметаллические соединения со ртутью, которые растворимы в ртути и диффундируют в объем ртутного электрода, настолько уменьшает активность натрия у поверхности катода и его способность к обратной ионизации, что процесс разряда иона натрия становится преобладающим. Этот метод получения натрия не применяется в промышленности вследствие высокой стоимости извлечения натрия из амальгамы, и поэтому вернулись к использованию расплавов в качестве электролитов.

Металлический натрий плавится при $370,5$ К и кипит при 1153 К. Поэтому желательно иметь низкие рабочие температуры. Гидроокись натрия плавится при 591 К, тогда как хлорид натрия — при 1073 К. В ранее применявшемся процессе, который сейчас используется весьма редко, работали с гидроокисью натрия при температуре несколько выше ее температуры плавления. Первичные электродные реакции следующие:



* Это понятие в современной литературе почти не используется. Напряжение разложения можно определить как минимальное напряжение, которое нужно приложить к электродам электролизера, чтобы осуществить электролиз; это напряжение должно превышать э.д.с. соответствующего элемента (т. е. разность равновесных потенциалов обоих электродов) на величину катодного и анодного перенапряжений и омического падения напряжения в электролизере. — *Прим. ред.*

Образующаяся вода подвергается электролизу и на катоде выделяется водород; выход по току для процесса образования натрия не превышает 0,5. Он становится еще меньше вследствие окисления разрядившегося натрия, который хорошо растворим в расплавленной массе. В настоящее время в качестве электролита предпочитают хлорид натрия.

Одна из трудностей, с которой сталкиваются при работе с расплавами электролитов, — это растворимость металла в электролите и образование металлических «облачков», состоящих из коллоидной дисперсии металла и одного из его соединений. В итоге с повышением температуры возрастают потери и при 1073 К выход натрия становится чрезвычайно низким. Температуру расплава поэтому понижают, используя смесь хлоридов натрия и кальция (или карбоната натрия), плавящуюся приблизительно при 873 К. Стандартный электродный потенциал кальция $E^\circ (\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}) = -2,87$ В несколько более отрицателен, чем E° натрия. На катоде выделяется лишь около 1% кальция, большая его часть отделяется при переходе натрия в твердое состояние.

Электролиз проводят в стальной емкости, футерованной огнеупорным кирпичом. В центре сосуда расположен графитовый анод, где выделяется газообразный хлор, который затем отводится. Анод помещен в кольцеобразный железный катод, где и образуется металлический натрий (в расплавленном состоянии), который затем поднимается в коллектор и транспортируется в охлаждающую емкость. Напряжение разложения хлорида натрия составляет около 3,3 В, но на практике берут вдвое большую величину, а температуру поднимают до 873 К. Выход по току равен примерно 80%, и, следовательно, потребление энергии при электролизе хлорида натрия не больше, чем при электролизе гидроокиси натрия.

См. также [21, 23].

НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

С точки зрения электрохимии неводные растворители имеют то потенциальное преимущество, что они позволяют проводить процессы, которые не идут в воде. Однако широкое применение неводных растворителей сдерживается

ограниченной растворимостью в них большинства электролитов и необходимостью удаления следов воды (и кислорода) и проведения работ в отсутствие контакта с влагой воздуха. Так, раствор 10^{-3} моль/дм³ HCl в чистом апротонном растворителе является неэлектропроводным, но добавление всего лишь 0,018 г воды на 1 дм³ превращает его в сильный электролит, содержащий ионы H_3O^+ , Cl^- .

Электропроводность растворов солей

Растворитель влияет на электропроводность соли, изменяя следующие характеристики: а) вязкость, б) диэлектрическую проницаемость и в) силы взаимодействия с ионами (сольватация), которые зависят от структуры, размеров молекул растворителя, а также от расположения и ориентации диполей растворителя.

При бесконечном разбавлении мольная электропроводность определяется в первую очередь вязкостью; так, мольные электропроводности обычных ионов в ацетоне значительно выше, чем в воде. В тех случаях, когда данных не хватает, приближенные значения Λ^∞ можно вычислить из данных для другого растворителя, используя правило Вальдена

$$\Lambda^\infty \eta = \text{const.}$$

Это правило не учитывает фактора «в», но довольно хорошо выполняется для больших ионов типа ионов тетраалкиламмония и для большинства неполярных растворителей, для которых можно пренебречь сольватацией.

Измерения при очень низких концентрациях подтвердили применимость *уравнения Онзагера* (см.) для большого числа систем; можно предположить, что оно является достаточно общим. Однако при определенных концентрациях диэлектрическая проницаемость растворителя становится наиболее важным фактором. Величины диэлектрической проницаемости для некоторых употребительных растворителей (см. табл. II в конце книги) значительно ниже, чем для воды. В этих растворителях кулоновское притяжение значительно сильнее, наклоны графиков, построенных по уравнению Онзагера, существенно круче, образование ионных пар является более общим и глубоким процессом,

чем в воде, так что электропроводность быстро падает до низких значений.

Прямая линия (рис. Н.1), описывающая зависимость значений pK пикрата тетраэтиламмония (кружки), изме-

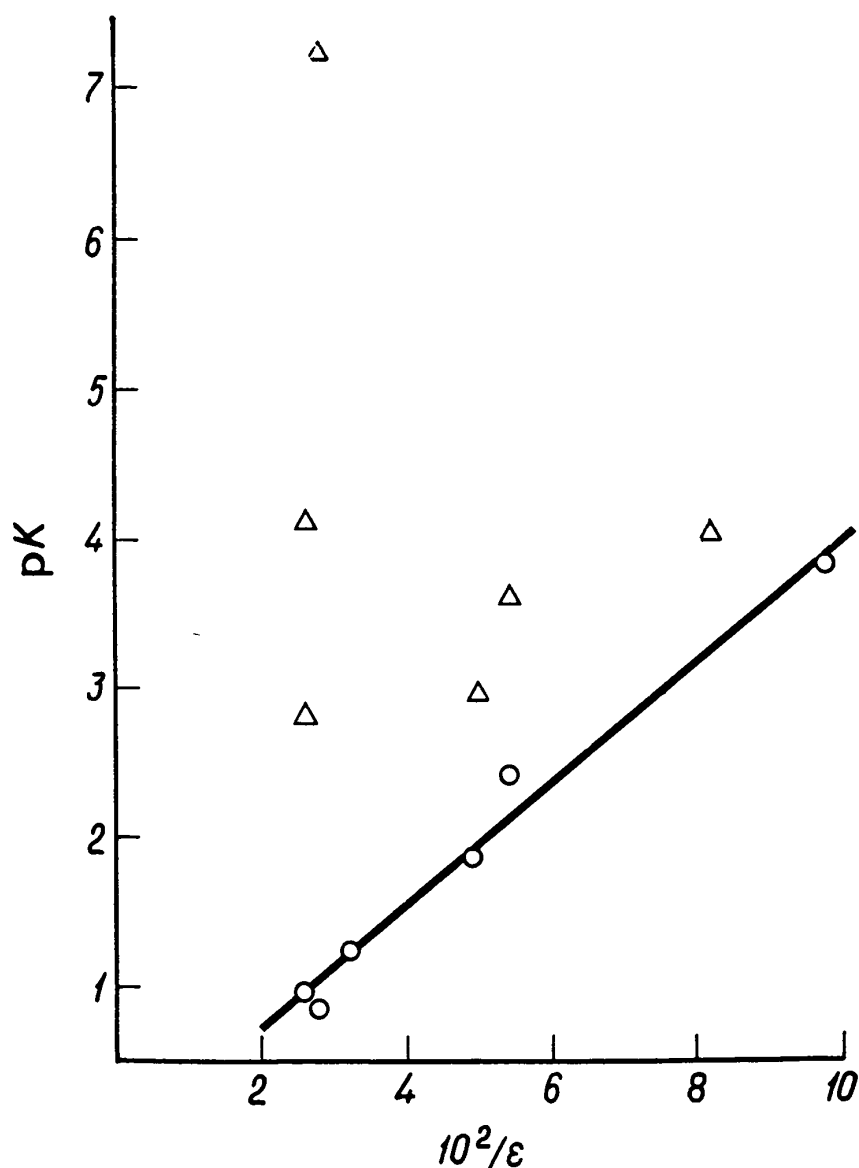


Рис. Н.1. Значения pK в неводных растворителях: \bigcirc пикрат тетраэтиламмония; \triangle пикрат лития.

ренных в ряде растворителей, от величины, обратной диэлектрической проницаемости, совпадает с графиком, который был бы получен, если бы процесс образования ионных пар зависел только от электростатических сил. Оказалось, что для этих двух больших ионов картина не осложняется эффектами сольватации или специфическими (некулоновскими) силами притяжения между ионами.

В случае пикрата лития (значения pK представлены треугольничками) наблюдается иная картина, причем характерен большой разброс результатов. Это обусловлено

влиянием третьего из вышеупомянутых факторов — сольватации. В общем, четыре точки лежат примерно на прямой линии: вероятно, в четырех рассматриваемых растворителях — ацетонитриле, ацетоне, метилэтилкетоне и пиридине — катион малого размера сильно сольватирован, т. е. имеет оболочку из растворителя, которая с трудом замещается. Две другие точки соответствуют растворам в нитрометане и нитробензоле. Эти растворители обладают сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью, а сольватация в них слишком слаба, чтобы предотвратить ассоциацию ионов; следовательно, небольшие ионы дают исключительно слабодиссоциирующие соли, причем их растворимости тоже являются низкими.

Проведение такого рода сравнений позволило классифицировать растворители на «выравнивающие» и «дифференцирующие». В выравнивающих растворителях, например в воде, гидроксилсодержащих растворителях и аминах, уравнение Онзагера соблюдается в широком интервале концентраций. При этом среди солей щелочных металлов соли Li являются более сильными (меньше связываются в ионные пары), чем соли Na и K, а значения ρ_K всех этих солей сравнимы со значениями ρ_K тетраалкиламмониевых солей. В дифференцирующих растворителях сольватацию можно обнаружить, но, как правило, она достаточно слабая и не обеспечивает выравнивания. В таких растворителях значения ρ_K выше и варьируют больше, причем соли меньших ионов могут быть очень слабыми электролитами, тогда как для солей больших ионов различие между двумя классами несущественно.

Сольватация может отчетливо проявляться в некоторых особых случаях. Например, известно, что ион серебра образует очень стабильные аммиакаты и в соответствии с этим серебряные соли растворимы и являются довольно сильными электролитами в азотсодержащих растворителях.

Кислоты и основания

Наличие у электролита кислотных свойств зависит от того, имеются ли в растворе молекулы основания, к которым могут присоединяться протоны. Хотя обсуждавшиеся выше

три фактора применимы также к кислотным и основным электролитам, решающее влияние на ионизацию и электропроводность кислоты оказывает сила растворителя как основания и наоборот. Поэтому вещества, которые в воде являются неэлектролитами, в уксусной или серной кислоте могут диссоциировать как основания. Аналогично измерениями электропроводности в аммиаке или другом основном растворителе можно обнаружить относительно сильные кислотные свойства у веществ, которые в водных растворах обладают слабыми кислотными свойствами. Точно так же кислоты, которые полностью диссоциируют в воде (например, HClO_4 , HCl и HNO_3), обнаруживают умеренную кислотность в менее основном по сравнению с водой растворителе, таком, как уксусная кислота или ацетонитрил.

Электрохимические процессы

Стандартный *электродный потенциал* (см.) в неводных растворителях часто мало отличается от такового в воде, хотя различия в степени сольватации ионов могут привести к некоторому его смещению. Для измерения электродных потенциалов в неводных растворителях обычно пригодны электроды сравнения, используемые для водных растворов. Однако при замене растворителя скорости электрохимических реакций могут радикально измениться, поскольку изменятся факторы, определяющие легкость перехода электронов на поверхности электрода. К таким факторам относятся сольватация электроактивных ионов, их способность к образованию ионных пар и комплексообразованию, адсорбируемость растворителя и активных частиц на поверхности электрода и ряд других, которые могут влиять на структуру *двойного электрического слоя* (см.).

Различные общеизвестные электроаналитические методы успешно использовались и в случае неводных растворителей. Другие представляют интерес с точки зрения применения к электроосаждению активных металлов, Na, Ca, Al и т. д., для чего обычно используют смеси расплавленных солей. Можно применять растворители типа формамида, ацетонитрила или этилендиамина, но их пригодность ограничена требованиями в отношении электропро-

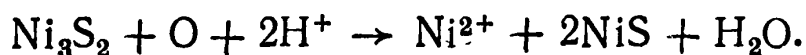
водности растворов и другими практическими трудностями. Электролизом эфирных растворов получали бериллий, титан и цирконий. Чистые соли в эфире не проводят электрический ток, но смеси, например LiBH_4 и хлорида или бромида металла, обеспечивают нужную электропроводность и дают качественные осадки металлов.

См. также Минимумы электропроводности; [6, 18].

НИКЕЛЬ, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

В настоящее время основная доля никеля производится электролитически. На стадию электролиза попадает концентрат в виде штейна, отлитого по форме анодов. Последние состоят в основном из сульфида Ni_3S_2 и металлического никеля; наиболее существенными примесями являются медь, железо и кобальт. В ваннах для электролиза никелевые катоды и аноды из штейна разделяются диафрагмой из синтетической ткани. Электролит — раствор сульфата и хлорида никеля — поступает в катодное пространство, вытекает из анодного пространства и перед повторным поступлением в электролизер подвергается химической обработке. Для электролиза необходимо напряжение 3—4 В. В анодном шламе остается вся сера и некоторое количество благородных металлов; их отделяют плавлением и фильтрацией.

Выход по току на анодах из штейна составляет лишь примерно 95%, так что электролит обедняется никелем и подкисляется. Поэтому при химической обработке электролита необходимо не только удалить из него примеси, но и скорректировать его. Сначала электролит с рН 1,5 обрабатывают сероводородом, который осаждает сульфиды меди и мышьяка(III); из осадка выделяют медь. Затем электролит проходит через ряд перемешиваемых аэрируемых ванн, и, наконец, к нему добавляют размельченный анодный скрап. Металлический никель растворяется, а сульфид вступает в реакцию



После этого отфильтрованный раствор обрабатывают хлором, чтобы окислить железо и кобальт; последние осаждаются при определенном рН, контролируемом путем до-

бавления карбоната никеля. Кобальт выделяют из осадка, а фильтрат после этого можно возвращать в электролизеры.

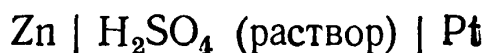
О

ОБРАТИМЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Устройство, содержащее два электрода и электролит, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, в результате чего генерируется электрический ток (когда электроды замкнуты через внешнюю цепь), называется гальваническим элементом.

Существуют две разновидности таких элементов в зависимости от того а) имеет ли место химическая реакция в условиях, когда внешний ток не протекает (необратимые элементы), б) или же реакция не протекает, если электроды не замкнуты (обратимые элементы).

Например, в необратимом элементе



цинк взаимодействует с кислотой самопроизвольно и фактически, даже если электроды не соединены друг с другом, течет ток. Элементы такого типа всегда необратимы с точки зрения термодинамики и, следовательно, не представляют теоретического интереса. Если к ним приложить э. д. с. в направлении, противоположном направлению э. д. с. элемента, это не возвращает систему в первоначальное состояние; вместо этого она работает как электролизер.

Для того чтобы установить, обратим гальванический элемент или нет, его подсоединяют к внешнему источнику э. д. с. таким образом, чтобы точно сбалансировать э. д. с. элемента; при этих условиях ток не протекает и в ячейке не происходит никаких химических изменений. Если уменьшить внешнюю э. д. с. на некоторую бесконечно малую величину, через ячейку потечет ток и произойдут химические изменения, пропорциональные количеству прошедшего электричества. С другой стороны, если приложенная э. д. с. несколько больше, чем э. д. с. элемента, ток

потечет в противоположном направлении и реакция в элементе пойдет в другую сторону. В обратимом элементе должны быть обратимы обе электродные реакции, иначе говоря, должны быть обратимы оба электрода.

Такого рода электрохимические элементы будут вести себя обратимо лишь тогда, когда протекающий ток имеет

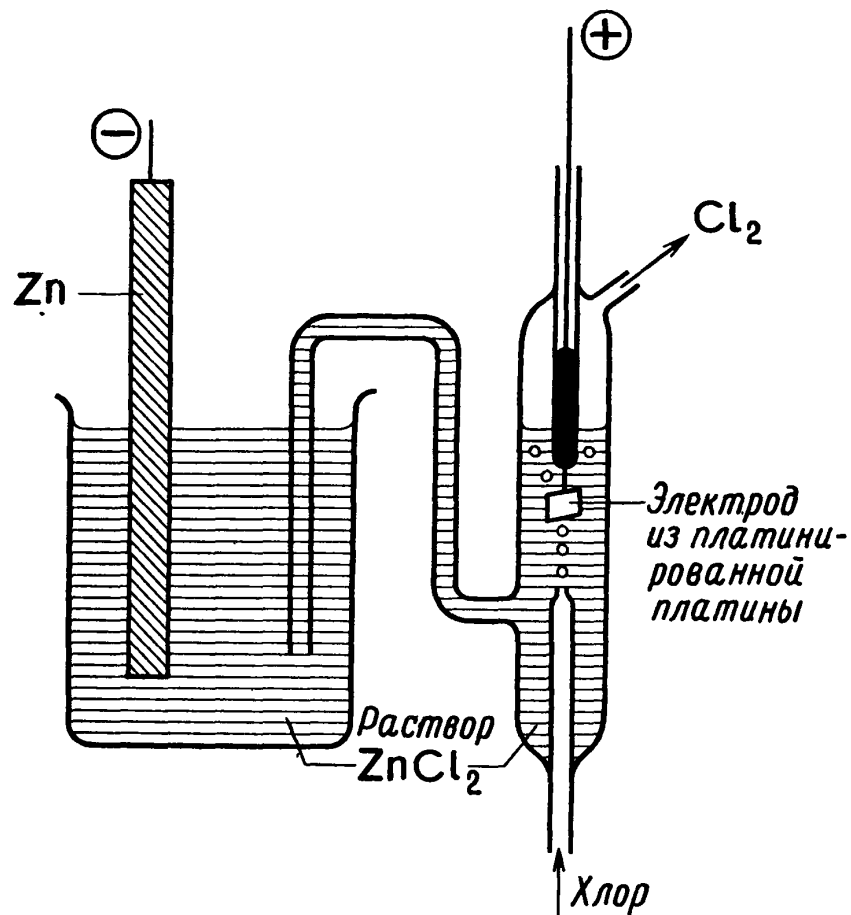
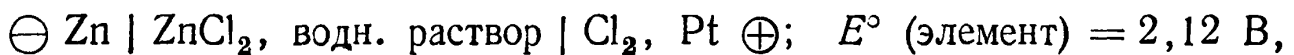


Рис. O.1. Типичный цинк-хлорный элемент.

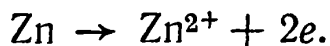
бесконечно малую величину и система фактически находится в равновесии. Если протекает большой по величине ток, появляется градиент концентрации и элемент уже не находится в состоянии равновесия. Это нужно учитывать при измерении э. д. с. обратимого элемента с помощью *потенциометра* (см.).

В обратимом элементе (рис. O.1), например

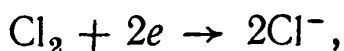


цинк находится в равновесии с ионом цинка в растворе, а газообразный хлор—с ионом хлора. Потенциал цинкового электрода отрицателен по отношению к потенциалу хлорного электрода. Если соединить электроды внешней цепью, например через потенциометр, то в ней появится поток

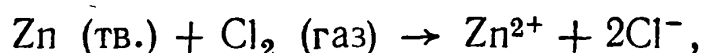
электронов от цинкового к хлорному электроду. Это нарушает электродное равновесие, и потребуется больше электронов, чтобы поддержать потенциал цинкового электрода при равновесном значении, что обеспечивается ионизацией большего количества цинка:



Когда электроны достигнут хлорного электрода (по внешней цепи), потенциал электрода станет более отрицательным, чем равновесный потенциал, и тогда ускорится процесс восстановления



который как бы стремится вернуть электрод в состояние равновесия. Общая реакция в элементе складывается из двух электродных полуреакций



и в ней образуется хлорид цинка. Существенно то, что элемент превращает *свободную энергию* [15] этой реакции в электрическую.

Э. д. с. химического элемента зависит от концентрации и, следовательно, *активности* [15] электролита, от давления газа в случае газового электрода и концентрации амальгамы в случае *амальгамного электрода* (см.). Для рассматриваемого элемента изменение свободной энергии, согласно *изотерме Вант-Гоффа* [15], выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}) a^2(\text{Cl}^-)}{a(\text{Zn}) p(\text{Cl}_2)}$$

или

$$E \text{ (элемент)} = E^\circ \text{ (элемент)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}) a^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2)},$$

где

$$E^\circ \text{ (элемент)} = - \frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{терм.}}$$

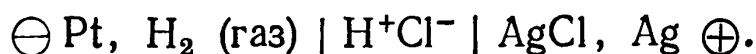
Если $p(\text{Cl}_2)$ поддерживать постоянным и равным атмосферному давлению и через m обозначить моляльность хлорида

цинка в растворе, то

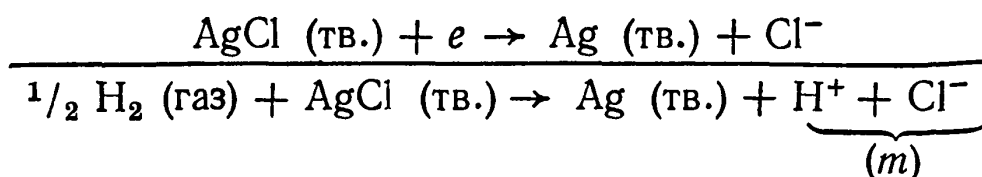
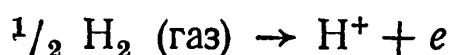
$$E(\text{элемент}) = E^\circ(\text{элемент}) - \frac{RT}{2F} \ln 4m^3 - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Измеряя $E(\text{элемент})$ при различных (малых) значениях m , строят график в координатах $[E(\text{элемент}) + \frac{RT}{2F} \ln 4m^3]$ относительно $I^{1/2}$, который представляет прямую линию; в точке пересечения с осью ординат получаем $E^\circ(\text{элемент})$; отсюда можно вычислить γ_{\pm} .

Другой широко используемый простой гальванический элемент состоит из водородного и хлорсеребряного электродов:



В этом элементе протекают реакции



Для данного элемента, как указывалось выше, E — положительно, и, следовательно, прямая реакция протекает самопроизвольно. Изменение э. д. с. элемента с концентрацией можно получить с помощью *уравнения Нернста* (см.) для электродных потенциалов:

$$\begin{aligned} E(\text{элемент}) &= E(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) = E^\circ(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) - \\ &- \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{p^{1/2}(\text{H}_2)} = \\ &= E^\circ(\text{элемент}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln p^{1/2}(\text{H}_2). \end{aligned}$$

Когда $p(\text{H}_2)$ поддерживается постоянным и равным атмосферному давлению

$$\begin{aligned} E(\text{элемент}) &= E^\circ(\text{элемент}) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = E^\circ(\text{элемент}) - \\ &- \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}, \end{aligned}$$

тогда график зависимости $\left[E (\text{элемент}) + \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} \right]$ от $I^{1/2}$ является линейным и точка пересечения с осью ординат соответствует величине $E^{\circ}(\text{элемент})$, которая равна $E^{\circ}(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-)$, так как для водородного электрода $E^{\circ}(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0$.

Общее уравнение для э. д. с. обратимых элементов имеет вид

$$E (\text{элемент}) = E^{\circ} (\text{элемент}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_a (\text{продукты реакции})}{P_a (\text{исходные вещества})},$$

где n — число электронов, участвующих в процессе.

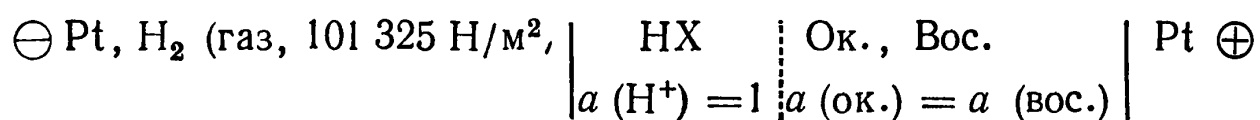
Изучение э. д. с. обратимых гальванических элементов позволяет определить стандартный *электродный потенциал* (см.), *константу равновесия* [15] и *коэффициент активности* [15].

См. также [17, 11].

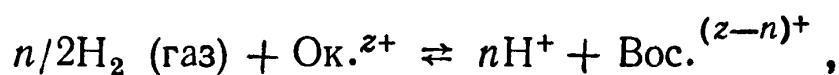
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ (РЕДОКС) ЭЛЕКТРОДНАЯ СИСТЕМА

Хотя все электроды в действительности являются окислительно-восстановительными электродами, термин «редокс-электрод» относится только к инертным платиновым электродам, находящимся в контакте с окисленной и восстановленной формами электродной пары в растворе, например $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.

Стандартный потенциал редокс-системы есть э. д. с. элемента



в котором исключен *диффузионный потенциал* (см.). В элементе протекает реакция



для которой

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{терм}} + RT \ln \frac{a (\text{ок.})}{a (\text{вос.})} + RT \ln \frac{a^n (\text{H}^+)}{p^{n/2} (\text{H}_2)}$$

ИЛИ

$$E (\text{элемент}) = E (\text{Ок.}, \text{Вос.}) = E^\circ (\text{элемент}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a (\text{ок.})}{a (\text{вос.})},$$

так как используется стандартный водородный электрод, где

$$E^\circ (\text{элемент}) = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{терм}} = E^\circ (\text{Ок.}, \text{Вос.}).$$

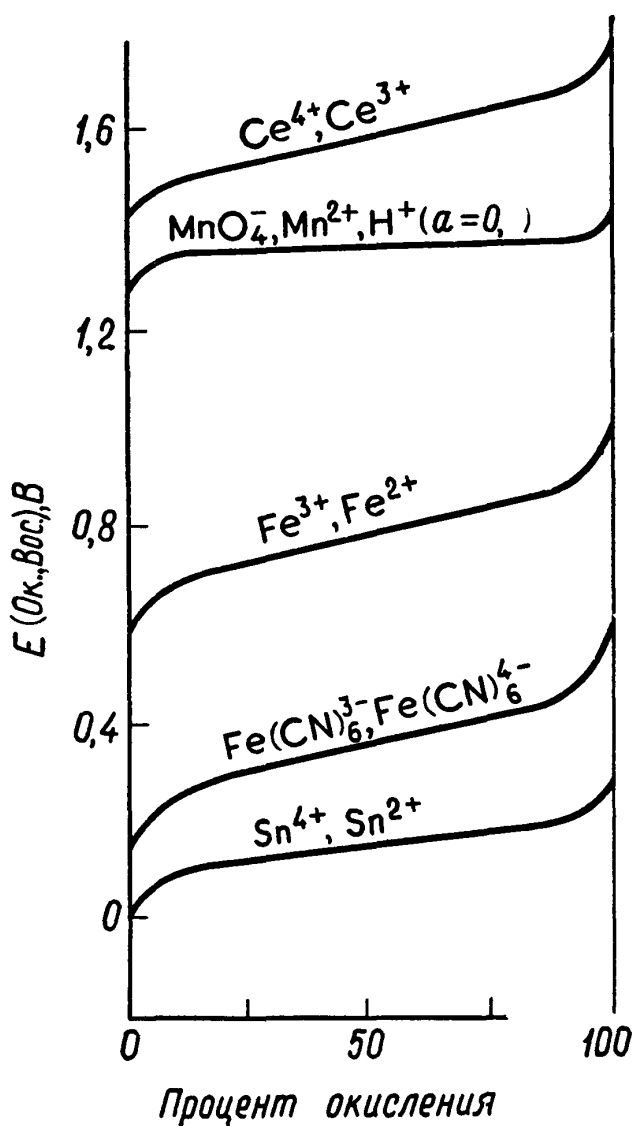
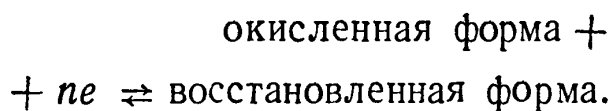


Рис. O.2. Окислительно-восстановительные потенциалы.

Потенциал электрода зависит от $E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ и отношения активностей окисленной и восстановленной форм, находящихся в равновесии. $E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ — это потенциал редокс-электрода при $a(\text{ок.}) = a(\text{вос.})$; в отличие от электродов других типов здесь нет необходимости в том, чтобы активности были равны 1. Зная $E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.})$, можно рассчитать потенциал любой смеси, содержащей окисленную и восстановленную формы (рис. O. 2).

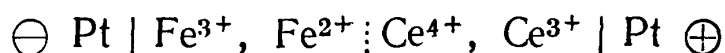
Редокс-потенциалом называют потенциал, принимаемый платиновым электродом, обусловленный равновесием



Если равновесие сдвинуто влево (вправо), на инертном электроде возникает отрицательный (положительный) потенциал и редокс-система является хорошим восстановителем (окислителем). Чем более положителен редокс-потенциал, тем более сильным окислителем является система, поэтому система с более положительным потенциалом бу-

дет окислять любую систему, имеющую менее положительный потенциал.

Например, для элемента



будет иметь место реакция



Из табличных данных следует

$$E^\circ (\text{элемент}) = 1,61 - 0,783 = 0,827 \text{ В},$$

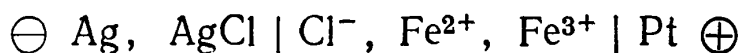
откуда

$$\lg K_{\text{терм}} = \frac{FE^\circ}{2,303RT} = \frac{96\,487 \cdot 0,827}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298},$$

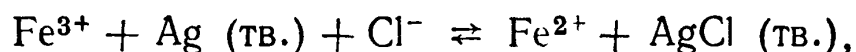
т. е. $K_{\text{терм}} = 9,65 \cdot 10^{13}$, что указывает на количественное окисление иона железа(II) ионом церия(IV); такая реакция пригодна для аналитических целей.

Определение стандартных редокс-потенциалов

1) Использование простого элемента с электродом сравнения. Например, в элементе



имеет место реакция



э. д. с. которой дается уравнением

$$E (\text{элемент}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+}) c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Fe}^{2+})} = E^\circ (\text{элемент}) + \\ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(\text{Fe}^{3+}) \gamma(\text{Cl}^-)}{\gamma(\text{Fe}^{2+})}.$$

Зная $E(\text{элемент})$ при различных концентрациях окисленной и восстановленной форм, можно построить график зависимости величины

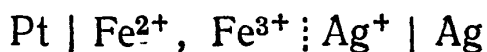
$$E (\text{элемент}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+}) c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

относительно $I^{1/2}$, который является линейным; в точке пересечения

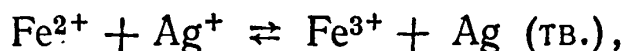
$$E^\circ (\text{элемент}) = E^\circ (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - E^\circ (\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-).$$

Данный метод не очень точен, так как точное значение концентраций окисленной и восстановленной форм получить очень трудно.

2) Измерение константы равновесия. Этот метод, по всей вероятности, является наиболее точным. В гипотетическом элементе



протекает реакция



и стандартная э. д. с. дается уравнением

$$\begin{aligned} E^\circ \text{ (элемент)} &= \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{терм}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+}) a(\text{Ag}^+)} \right]_e = \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}). \end{aligned}$$

Константу равновесия [15] K_h рассчитывают по измеренным равновесным концентрациям железа (II), железа (III) и ионов серебра, для чего раствор перхлората железа (III) с избытком хлорной кислоты (для предотвращения гидролиза) при различной ионной силе встряхивают с тонко измельченным металлическим серебром.

$$K_{\text{терм}} = K_h \cdot \frac{\gamma(\text{Fe}^{3+})}{\gamma(\text{Fe}^{2+}) \gamma(\text{Ag}^+)}.$$

Так как

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2} + cI,$$

отсюда следует, что

$$\lg K_{\text{терм}} = \lg K_h - 4AI^{1/2} + cI.$$

Таким образом, из измеренных значений K_h можно рассчитать E° (элемент) и, следовательно, E° (Ок., Вос.) для редокс-системы.

3) По кривым *потенциометрического титрования* (см.). Этот метод используется главным образом для систем, содержащих органические (в том числе биологически активные) соединения. Так как здесь вместо активностей стоят

величины концентрации, то получаются лишь приближенные значения стандартных редокс-потенциалов, которые применимы лишь при определенных рН и ионной силе: иногда их называют «формальными электродными потенциалами» $E^{\circ'}$.

Сущность метода состоит в титровании полностью окисленной (восстановленной) формы вещества, растворенной

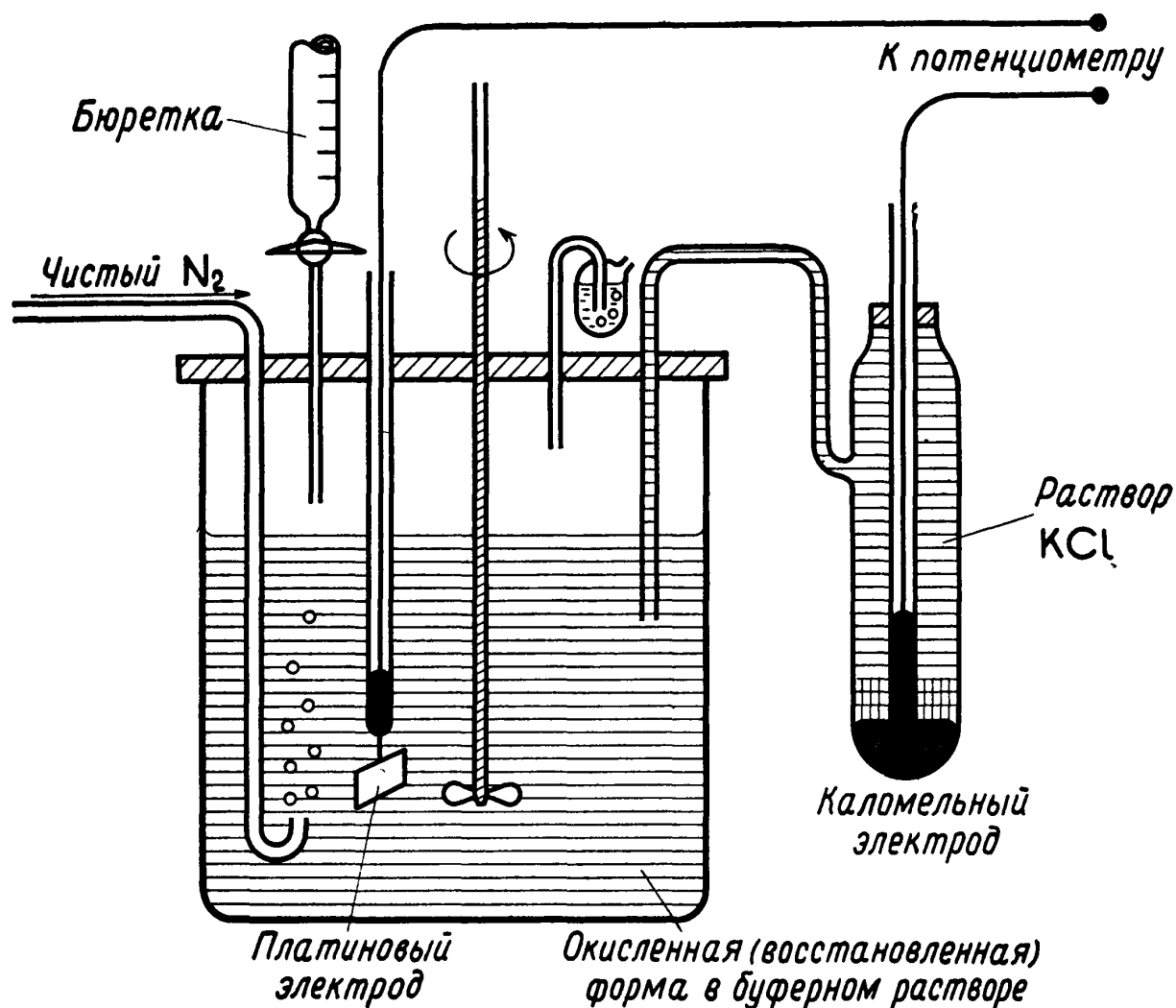


Рис. О.3. Установка для определения электродного потенциала редокс-электрода при потенциометрическом титровании.

в буферном растворе с известными значениями рН и ионной силы, восстановителем (окислителем) в отсутствие воздуха (рис. О. 3). После каждого добавления титранта измеряют э. д. с. элемента, имеющего платиновый электрод и электрод сравнения



и строят кривую титрования (рис. О. 4), для которой

$$E(\text{элемент}) = E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.}) - E(\text{кал.}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ок.})}{a(\text{вос.})}.$$

Если t — объем титранта (окислителя), добавленного в различное время к восстановленной форме, а T — объем, требуемый для быстрого превращения, т. е. для окисления на 100%, то $c(\text{ок.})$ пропорциональна t , а $c(\text{вос.})$ пропорциональна $(T-t)$, и тогда

$$E(\text{элемент}) + E(\text{кал.}) = E^{\circ'}(\text{Ок.}, \text{Вос.}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{t}{(T-t)},$$



Рис. О.4. Изменение э.д.с. элемента во время титрования.

где $E^{\circ'}(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ — формальный электродный потенциал при данном рН и I . График зависимости $E(\text{элемент}) + E(\text{кал.})$ от $\lg t/(T-t)$ является прямой линией (рис. О. 5), и точка пересечения соответствует величине $E^{\circ'}$. Из наклона графика вычисляют величину $2,303 RT/nF$, откуда можно определить число электронов, участвующих в процессе окисления.

См. также [11, 16] и табл. IV в конце книги.

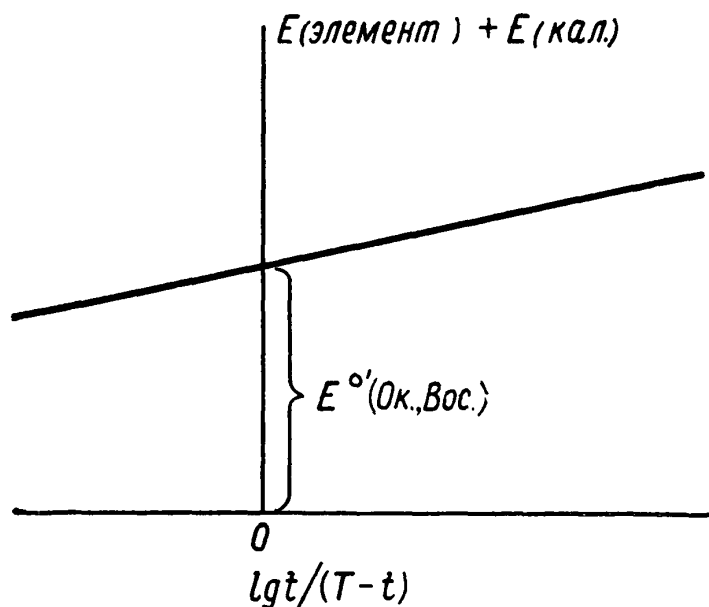


Рис. О.5. График зависимости потенциала электрода в процессе титрования от $\lg t/(T-t)$.

ОМ

Ом — это единица электрического сопротивления (размерность: $\varepsilon^{-1}l^{-1}t$; единицы измерения: $\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-2}$ или $\text{В} \cdot \text{А}^{-1}$), через которое при разности потенциалов 1 В протекает ток силой 1 А:

$$E = IR.$$

«Международный» ом представляет собой сопротивление постоянного тока, протекающего через столбик ртути постоянного поперечного сечения длиной 106,300 см и массой 14,4521 г при 0°C.

См. также Электрические единицы измерения.

ОПРЕСНЕНИЕ ВОДЫ

В электролитическом методе очистки соленой воды используются ячейки с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами, как это показано на рис. О.6.

Катионообменную мембрану изготавливают из полисульфонатной смолы, которая содержит высокие концентрации отрицательно заряженных групп, фиксированных в сетке смолы. Благодаря эффекту Доннана (см. *мембранное равновесие Доннана* [15]) анионы удаляются из пор мембраны, и перенос электричества через мембрану обеспечивается

только движением катионов. Аналогично анионообменные мембраны транспортируют только анионы. Если на систему таких ячеек подается внешнее напряжение, то из каналов, отмеченных цифрой 1, потечет опресненная вода, а ионы будут уходить в каналы 2. На практике в многокамерной ячейке используются сотни близко расположенных мембран.

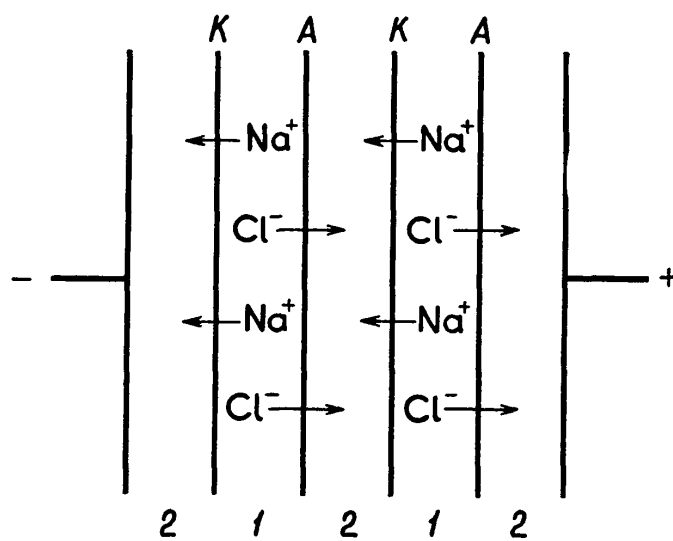


Рис. О.6. Схема электролизера для опреснения воды.

ОСЦИЛЛОМЕТРИЯ

Осциллометрия представляет собой метод определения изменений электропроводности или диэлектрической проницаемости ϵ в процессах титрования или смешивания двух жидкостей с различными ϵ . Ячейкой для определения электропроводности служит стаканчик или пробирка, подсоединенные к цепи осциллятора, работающего на частотах 1—400 МГц. Подсоединение осуществляют с помощью ленты из проводящего материала (например, медной фольги),

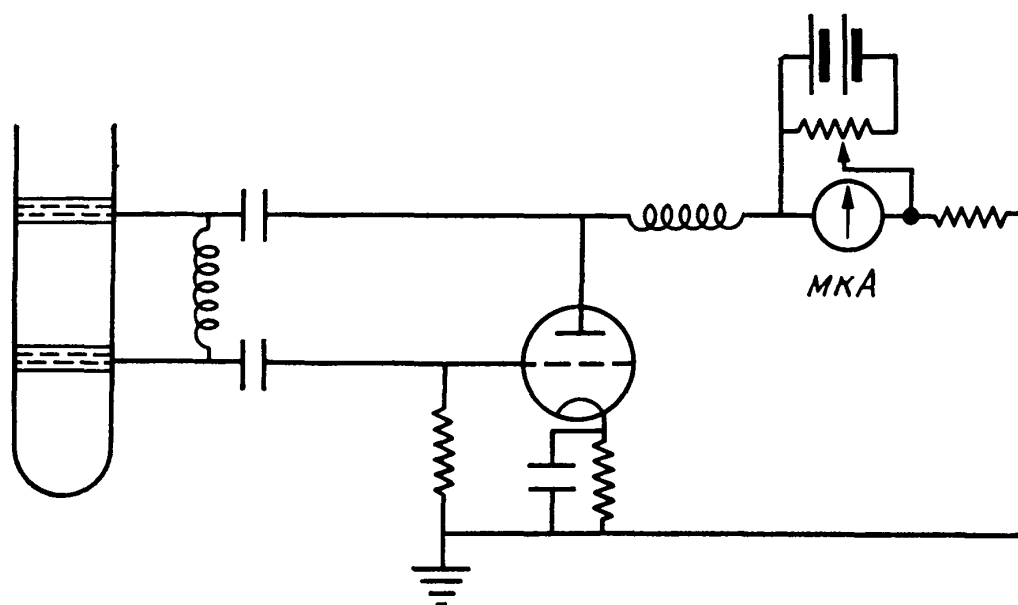


Рис. О.7. Схема простого осциллометра.

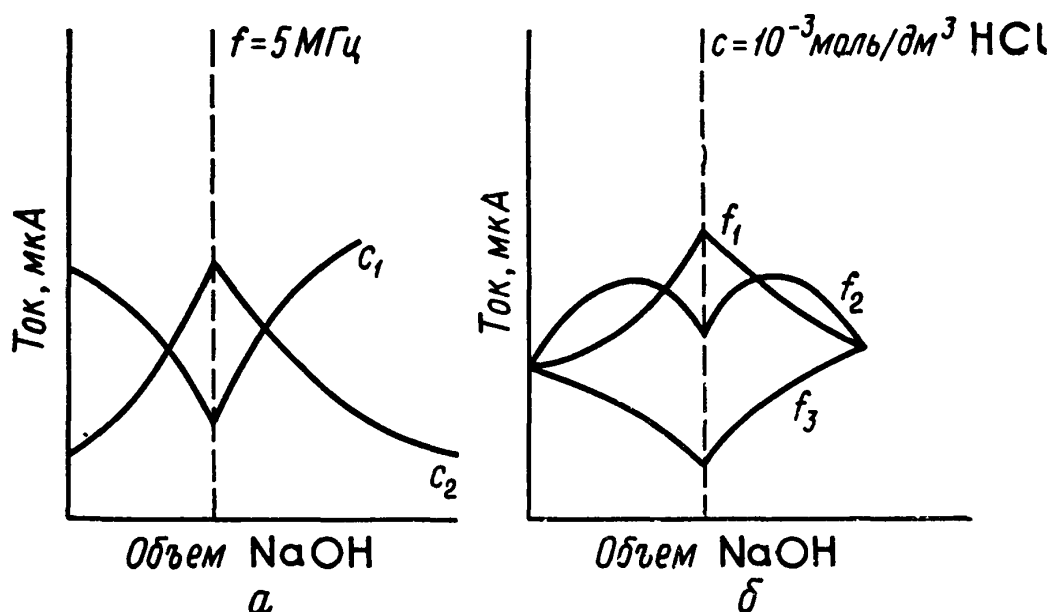


Рис. О.8. Типичные кривые титрования.

a : c_1 — 0,2 моль/дм³ раствор NaOH титруют 0,02 моль/дм³ раствором HCl;
 c_2 — 0,02 моль/дм³ раствор NaOH титруют 0,002 моль/дм³ раствором HCl;
 b : $f_1 = 5$ МГц; $f_2 = 10$ МГц; $f_3 = 20$ МГц.

которую обматывают вокруг трубки; можно также поместить ячейку внутри катушки индуктивности осциллятора. В любом случае изменяется нагрузка колебательного контура и наблюдаются изменения его частоты, анодного или сеточного тока осциллятора.

Применение высокой частоты необходимо по той причине, что ее изменения надо регистрировать через стенку ячейки из стекла или кварца, т. е. в конденсаторе, в котором эта стенка служит диэлектрической прослойкой. Типовая электрическая цепь и примеры кривых титрования показаны на рис. О. 7 и О. 8.

См. также [25] и *Lee W. H.*, in «*Electrometric Methods*», ed. Browning D. R., McGraw-Hill, 1969.

П

ПАССИВНОСТЬ

Поверхность металла называют пассивной в том случае, когда она явно не подвергается воздействию среды, хотя при данных условиях металл термодинамически нестабилен. Так, например, железо при погружении в концентрированную азотную кислоту пассивируется: реакция взаимодействия металла с кислотой, вначале весьма интенсивная, спустя несколько секунд ослабевает. Многие другие металлы переходят в пассивное состояние аналогичным образом.

Процесс электрохимической пассивации иллюстрируется рис. П. 1, на котором показано поведение железного анода, погруженного в любой подходящий раствор электролита, при наложении на него увеличивающегося положительного потенциала. Сначала, как обычно, ток возрастает в связи с переходом ионов металла в раствор, однако при «потенциале пассивации» картина резко меняется, и ток падает до очень низкого значения, которое не увеличивается до тех пор, пока не начнется какая-нибудь другая анодная реакция. Кривая может быть пройдена в обратном направлении, но при этом металл активизируется

при более низком потенциале. Несмотря на то что изменение потенциала происходит очень медленно, на кривых обнаруживается некоторый гистерезис, связанный с возвращением поверхности металла в исходное состояние.

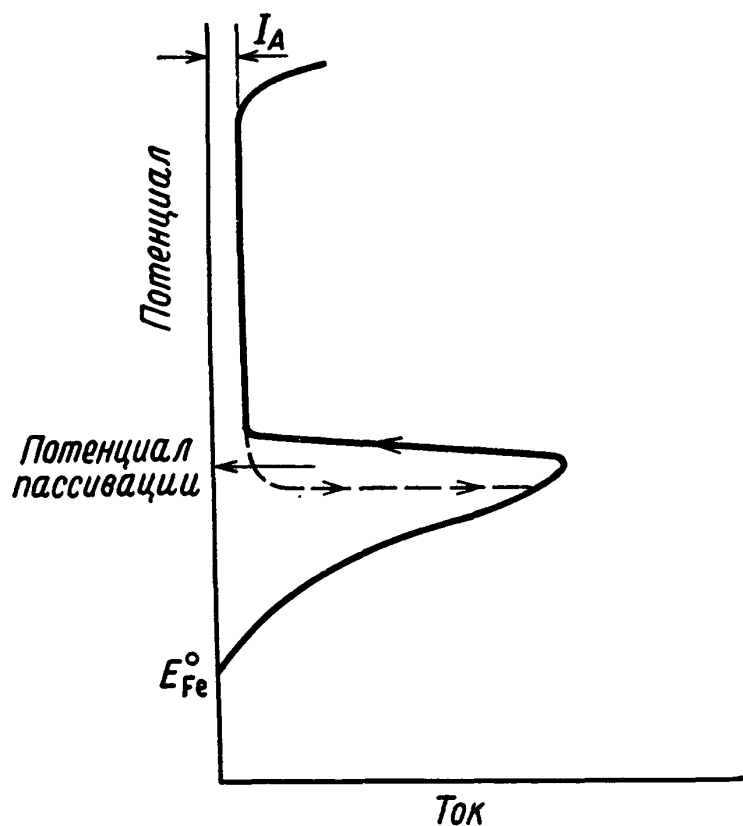


Рис. П. 1. Кривая пассивации (I_A — ток анодной защиты).

Некоторые потенциалы пассивации по водородной шкале равны: для железа $+0,58$ В, никеля $+0,36$ В, хрома $-0,22$ В. Анодная защита как метод предотвращения коррозии (см.) заключается в пассивировании поверхности металла и поддержании пассивного состояния наложением внешней э. д. с., которая при этих условиях обеспечивает протекание небольшого тока (значительно меньшего, чем для «катодной защиты»).

Со времен Фарадея пассивность связывалась с образованием окисной

пленки. В нескольких случаях ее наличие наблюдалось непосредственно, а поведение пассивного электрода при изменениях рН очень походило на поведение металлоокисного электрода. Однако до сих пор существуют неясности, касающиеся природы и толщины поверхностной пленки. Для пассивации платины, никеля и железа требуется лишь монослой окисла или адсорбированных атомов кислорода, хотя со временем на этих металлах может образоваться слой толщиной в несколько ангстрем. Доказательством существования таких тонких слоев, которые невозможно обнаружить визуально, служит то, что очень небольшого импульса катодного тока достаточно для их удаления. В других случаях, например для свинца, для его пассивации необходимы достаточно толстые пленки. Частичная защита многих металлов в целом ряде электролитов обеспечивается до тех пор, пока условия способ-

ствуют образованию пленки нерастворимой гидроокиси или соли (см. *анодирование*).

Эти различия обусловлены в основном природой поверхностного слоя. Если он обладает электронной проводимостью, то в нем может свободно протекать анодная реакция, например выделение кислорода, причем очень тонкая окисная пленка остается без изменений. Это один крайний случай; другой случай наблюдается, когда пленка проницаема для ионов — при этом растворение металла будет продолжаться с малой скоростью и окисная пленка может расти, достигая видимых размеров.

См. также [8].

ПЕРВИЧНЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Для создания источников тока (гальванических элементов) может быть использовано большое число различных химических реакций. Наиболее часто встречающиеся на практике устройства дают напряжение около 1—2 В, что соответствует реакциям, сопровождаемым изменением свободной энергии примерно до 210 кДж/моль. Это соответствует, например, реакции, протекающей в *элементе Даниэля* (см.). Теоретическое значение напряжения получают из формулы $E = -\Delta G/nF$, где nF — число кулонов, участвующих в реакции; отсюда $E = 210 \cdot 10^3 / 2 \cdot 96490 = 1,09$ В. Чтобы получить более высокое напряжение в каждом отдельном элементе, применяют высокоактивные и нестабильные реагенты; примером является литий-хлоридный элемент, который работает при температуре 500—600°C с расплавом хлорида лития в качестве электролита и дает э. д. с. 3,5 В.

Поэтому выбор реакции основан на практических соображениях: дешевизна материалов, химическая стабильность (т. е. отсутствие износа, когда элемент не находится под нагрузкой), высокая удельная мощность; в элементах специального назначения могут играть существенную роль и другие факторы.

Первым элементом, получившим широкое распространение, был элемент Даниэля, который, однако, имел ряд недостатков. Недостатки, связанные с наличием двух электролитов, были обойдены в элементе Лекланше; на принципе этого элемента основано большинство современных су-

хих элементов (см. *сухой элемент*). К элементам специального назначения относятся *ртутный элемент* (см.), *медно-окисный элемент* (см.), *цинк-серебряный* (см.), *цинк-воздушный* (см.) и *элементы с магниевыми анодами* (см.). Эти эле-

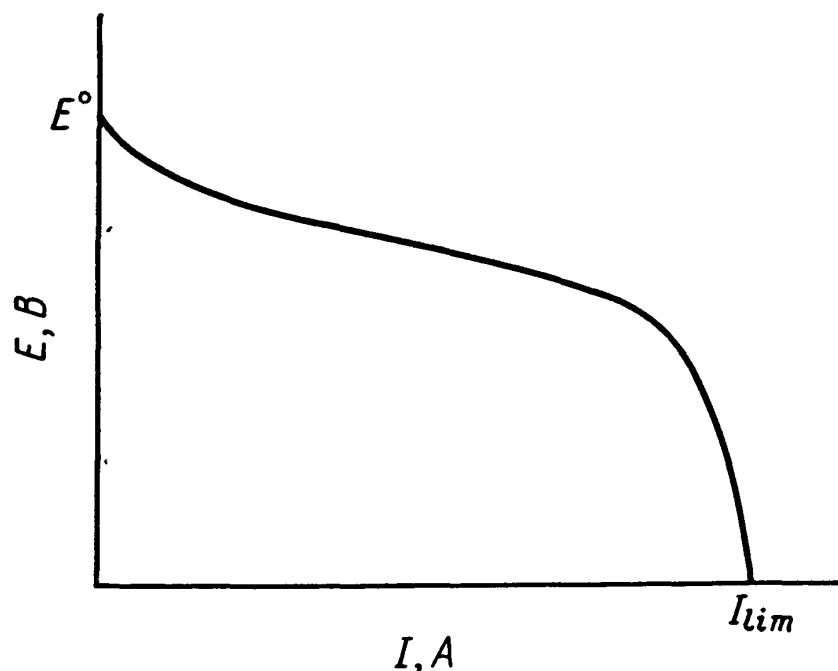


Рис. П.2. Типичная вольт-амперная кривая.

менты отличаются между собой катодными реакциями, но имеют один и тот же цинковый анод (весьма перспективен магниевый анод).

Различные элементы сравниваются по их вольт-амперным кривым (рис. П. 2). Кривая начинается от максимального значения потенциала, близкого к теоретическому, которое рассчитывают из изменения свободной энергии реакции, протекающей в элементе. При конечных значениях тока потенциал падает за счет появления *перенапряжения* (см.) на электродах, и поскольку ток возрастает, то увеличиваются активационное и концентрационное перенапряжения, что дает нисходящий участок кривой. В конце концов ток может достигнуть величины предельного тока (см. *предельный ток*), концентрационное перенапряжение становится очень высоким, и напряжение на ячейке быстро падает.

Другим показателем рабочих свойств элемента является кривая напряжение — время, когда элемент непрерывно разряжается через фиксированное сопротивление. Можно получить серию кривых для различных сопротивле-

ний, а также кривые для элемента, работающего в нестационарном режиме. Последние показывают, насколько хорошо элемент самовосстанавливается (за счет эффекта депо-

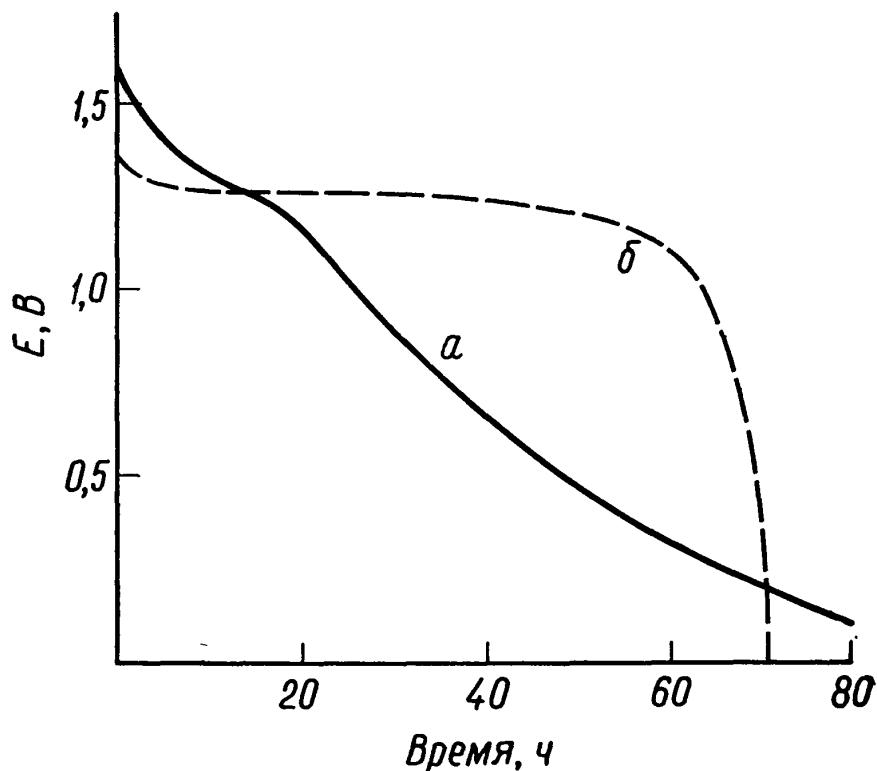


Рис. П.3. Разрядные кривые.

а — для типичного сухого элемента; *б* — для ртутного элемента.

ляризации или диффузии) после периода работы при высокой плотности тока.

На рис. П. 3 приведены две типичные кривые напряжение — время. В ртутном элементе продукты электролиза осаждаются, что приводит к постоянству напряжения и условий в элементе в течение всего срока его службы.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

Когда электролитическая ячейка находится в равновесных условиях и через нее не проходит ток, оба электрода находятся при своих равновесных потенциалах; их алгебраическая сумма дает теоретическую э. д. с. реакции в ячейке E° . Для того чтобы вывести систему из равновесия, нужно приложить э. д. с., большую чем E° . Тогда начнется электролиз, и ток, текущий через ячейку, покажет скорость химического процесса (если при образовании 1 моля про-

дукта переносится z электронов, то ток zFA соответствует скорости образования продукта 1 моль/с).

Часть энергии, подводимая от внешнего источника тока, расходуется на преодоление сопротивления раствора. Однако и после учета соответствующего падения напряжения все равно приложенная э. д. с. превосходит E° на некоторую величину. Эта разность потенциалов представляет собой перенапряжение η . Поскольку имеются два электрода, нужно рассматривать их в отдельности (см. *напряжение разложения*). Величина, на которую катодный потенциал оказывается более отрицательным, чем его равновесное значение, есть катодное перенапряжение; потенциал анода также будет положительнее равновесного значения на величину, соответствующую анодному перенапряжению.

Можно выделить по крайней мере две, а иногда и три причины существования перенапряжения. Во-первых, прохождение тока сразу же приводит к изменению концентрации иона, участвующего в реакции, на поверхности электрода, и, чтобы ток оставался прежним, нужно увеличивать потенциал. Это явление называется *концентрационным перенапряжением* (см.) или концентрационной поляризацией. Второй тип перенапряжения — *активационное перенапряжение* (см.). Относительное его значение сильно изменяется: оно мало для легко идущей реакции, но, если электродная реакция требует высокой энергии активации, оно может быть большим. Третий тип перенапряжения возникает на электроде, покрытом прочно сцепленным с поверхностью слоем плохо проводящего материала. Его сопротивление может быть настолько высоким, что при измерении перенапряжения в определяемую величину войдет величина падения напряжения в поверхностной пленке.

Перенапряжение на электроде (для данной плотности тока) представляет собой сумму трех величин: концентрационного и активационного перенапряжений и перенапряжения пленочного сопротивления:

$$\eta = \eta_{\text{конц}} + \eta_{\text{акт}} + \eta_{\text{сопр}}$$

Фактически третье слагаемое является случайной величиной, которую очень легко обнаружить. Из двух

оставшихся первое слагаемое связано с переносом вещества в растворах, а второе — с переносом электронов через границу раздела. Их можно различить благодаря тому факту, что второе слагаемое очень быстро растет при включении поляризующего тока и быстро падает при его выключении, тогда как первое слагаемое изменяется относительно медленно, поскольку концентрационное перенапряжение зависит от диффузии. По этой же причине перемешивание сильно влияет на $\eta_{\text{конц}}$.

См. также Активационное перенапряжение; Концентрационное перенапряжение.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

См. Активационное перенапряжение.

ПЕРЕХОДНОЕ ВРЕМЯ

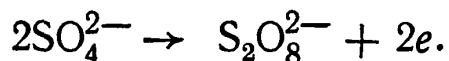
Если через электролитическую ячейку проходит постоянный ток, то концентрация разряжающихся ионов вблизи электрода будет уменьшаться (см. *концентрационное перенапряжение*). Если раствор не перемешивается, то концентрация у электродной поверхности будет постепенно приближаться к нулю (см. *предельный ток*) и достижение этого состояния будет отмечаться резким увеличением потенциала электрода. Время, необходимое, чтобы достичь этой точки, называют переходным временем. Для постоянной плотности тока j на основе законов диффузии Фика получим

$$\tau^{1/2} = \frac{nF}{2j} c_0 (\pi D)^{1/2},$$

где D — коэффициент диффузии; корень квадратный из переходного времени τ пропорционален начальной концентрации c_0 . Эта закономерность используется в хронопотенциометрии. Плотность тока должна иметь такую величину, чтобы переходное время было порядка секунды; это позволяет избежать конвективного перемешивания. Разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения регистрируют катодно-лучевым осциллографом. С помощью этого метода можно определить очень низкие концентрации веществ.

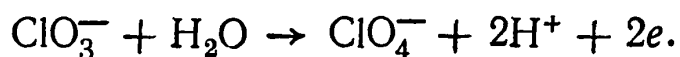
ПЕРСОЛИ

Часто анодное окисление в водном растворе представляет собой наилучший метод получения элемента в его высшем окисленном состоянии. Электролизом концентрированных растворов соответствующих сульфатов с использованием обычно катодов из свинца и анодов из гладкой платины (высокое перенапряжение кислорода) получают персульфаты аммония и калия по суммарной реакции

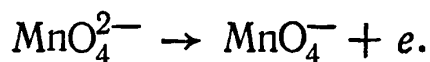


Однако в этой системе обратимый потенциал не устанавливается, и, вероятно, реакция протекает в несколько стадий.

Аналогично путем электролиза концентрированных растворов хлората натрия с помощью железного катода и платинового анода получают перхлорат натрия:



Перманганат калия получают электролизом манганата калия на стальных катодах и никелевых анодах:



В результате протекания катодной реакции образуются H_2 и KOH , причем последний можно повторно использовать для приготовления дополнительного количества MnO_4^{2-} из исходной двуокиси марганца.

ПЛАТИНОВЫЕ И ЗОЛОТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Электроды из благородных металлов используются или в качестве электродов сравнения или для обеспечения электрического контакта в окислительно-восстановительных системах. Наиболее часто употребляется платина в виде металла с блестящей поверхностью (окислительно-восстановительные электроды), покрытая платиновой чернью (водородный электрод и ячейки для измерения электропроводности, в которых необходимо уменьшить ошибки, связанные с поляризацией) или обычная серая платина (ячейки для измерения электропроводности).

Электроды, покрытые платиновой чернью, или из платинированной платины, характеризующиеся большой площадью поверхности, получают осаждением слоя платины на поверхность платинового электрода из раствора, содержащего 3 г платинохлористоводородной кислоты и 0,025 г ацетата свинца в 100 см³ воды. После тщательной очистки электроды погружают в раствор и в течение 10—15 мин пропускают ток, вызывающий умеренное газовыделение; направление тока меняют каждые 30 с. Более предпочтительно покрытие из платиновой черни умеренной толщины, а не тонкое покрытие, поскольку первое имеет большую площадь поверхности и не подвергается быстрому разрушению. Осадок содержит окклюдированные газы и жидкости, которые удаляют путем погружения электродов в серную кислоту (0,3 моль/дм³) и подсоединения их к 4-вольтовому аккумулятору через реверсирующий переключатель. Раствор подвергается электролизу в течение 30 мин с изменением полярности каждые 30 с; при этом на обоих электродах свободно выделяются пузырьки газа. Чтобы удалить черное покрытие, проводят электролиз в царской водке или в 5 моль/дм³ соляной кислоты, подсоединив электрод к положительному полюсу аккумулятора.

В некоторых случаях платиновая чернь вызывает протекание химических реакций, т. е. обладает явными каталитическими свойствами, и в таких случаях следует использовать электроды с блестящей или серой матовой поверхностью. Последние получают нагреванием черненых электродов до тусклого красного цвета, что приводит к уменьшению поверхности. В очень разбавленных растворах черненые электроды могут быть причиной дрейфа показаний электропроводности вследствие адсорбции электролита из раствора.

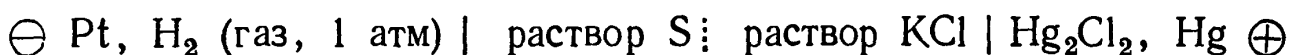
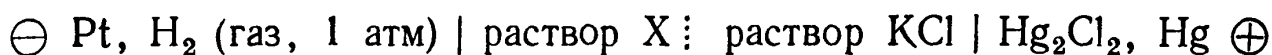
См. также Электропроводность.

pH

Формально pH раствора определяется как отрицательный (десятичный) логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+). \quad (1)$$

Потенциал электродов, индикаторных по отношению к водородным ионам (водородного, стеклянного и т. п.), зависит от $a(\text{H}_3\text{O}^+)$, но, поскольку потенциал отдельного электрода измерить нельзя, исключается возможность определения рН раствора по вышеприведенной формуле. Согласно современному методу определения величины рН, составляют пару из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения и измеряют э. д. с. полученного таким образом элемента. Э. д. с. $E(X)$ и $E(S)$ элементов



измеряют при одинаковой температуре; моляльность раствора КСl в солевом мостике должна быть больше 3,5 моль/кг. Значения э. д. с. равны:

$$E(X) = E(\text{кал.}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) + E_1(X) = E(\text{кал.}) - \\ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+)_x + E_1(X),$$

$$E(S) = E(\text{кал.}) - E(\text{H}^+, \text{H}_2) + E_1(S) = E(\text{кал.}) - \\ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+)_s + E_1(S),$$

где $E(\text{кал.})$ — электродный потенциал каломельного электрода (см.) сравнения. Если не принимать во внимание диффузионные потенциалы (потенциалы на границах раздела жидкостей) $E_1(X)$ и $E_1(S)$ и вычесть одно уравнение из другого, то получим

$$E(X) - E(S) = \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+)_s - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_3\text{O}^+)_x = \\ = \frac{2,303RT}{F} [\text{pH}(X) - \text{pH}(S)]$$

или

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{F[E(X) - E(S)]}{2,303RT}. \quad (2)$$

Теперь, после того как стала известна разность рН двух растворов, можно определить рН(S), придав значение рН(S) одному или большему числу растворов,

принимаемых за стандартные при любых температурах. При условиях $I < 0,1$ моль/кг и рН 2 — 12 величина рН имеет определенное значение, соответствующее формальному определению.

За исключением случая весьма концентрированных растворов кислот, активности водородных ионов примерно равны их концентрациям. Следовательно, для обычных условий работы

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+),$$

и поскольку для любого разбавленного раствора

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{дм}^6$$

и соблюдается условие нейтральности

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ моль}/\text{дм}^3,$$

то рН нейтрального раствора равен 7,0. Кислые растворы имеют $\text{pH} < 7$, а щелочные $\text{pH} > 7$; раствор сильной кислоты (0,01 моль/дм³) имеет рН 2; для слабой кислоты рН зависит от концентрации и константы диссоциации кислоты:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \lg c \text{ (моль}/\text{дм}^3),$$

так что величина рН 0,1 моль/дм³ раствора уксусной кислоты с $\text{p}K_a = 4,756$ составляет 2,88.

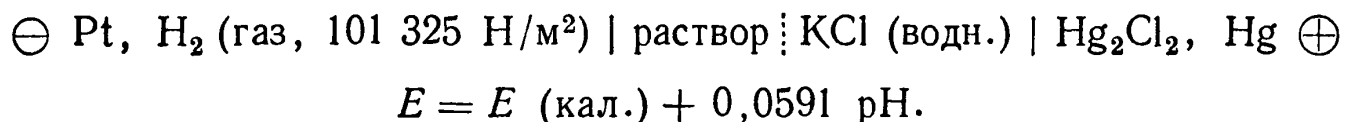
Значения рН в неводном растворе, полученные путем электрометрических измерений (например, в случае водных растворов), нужно рассматривать просто как численные величины, которые имеют практическое значение только потому, что они воспроизводимы. Уравнения для э. д. с. элементов, содержащих водные растворы, неприменимы в случае неводных растворов по следующим причинам: а) наличие большого потенциала жидкостного соединения (например, на границе раздела растворитель—KCl), который между растворителями с различными физическими и химическими свойствами становится менее стабильным и хуже воспроизводимым по мере уменьшения в них концентрации воды; б) наличие у растворов высокого электрического сопротивления, что делает потенциометрические измерения менее чувствительными, и в) трудность подбора подходящего электрода сравнения. Единственный подходящий метод заключается в том, чтобы рассматривать все

растворители как независимые системы и не делать сравнений с водными системами. В любом растворителе за стандартный электрод всегда принимается водородный, а электрод сравнения (обычно каломельный электрод; хлор-серебряный электрод имеет ограниченное применение) содержит тот же неводный растворитель, в котором проводятся исследования. Получаемая величина рН имеет условное значение в том смысле, что для всех растворителей $E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0$, тогда как на деле оно почти наверняка изменяется в зависимости от природы растворителя. Вместо водородного можно использовать стеклянный, хингидронный или сурьмяный электроды.

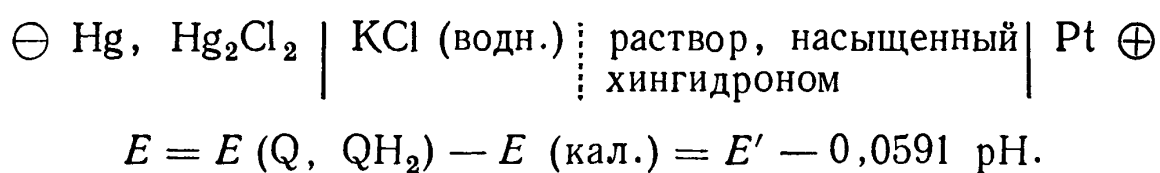
Измерение рН

1) *Электрометрические методы.* В табл. П. 1 представлены характеристики различных электродов, индикаторных по отношению к ионам водорода.

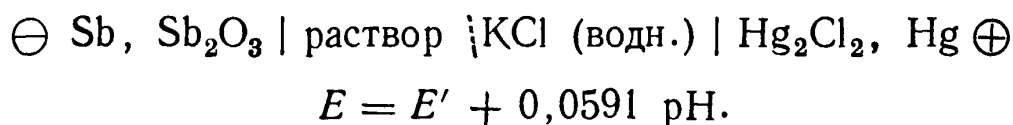
а) *Водородный электрод* (см.) и *каломельный электрод* (см.):



б) *Хингидронный электрод* (см.) и *каломельный электрод*:

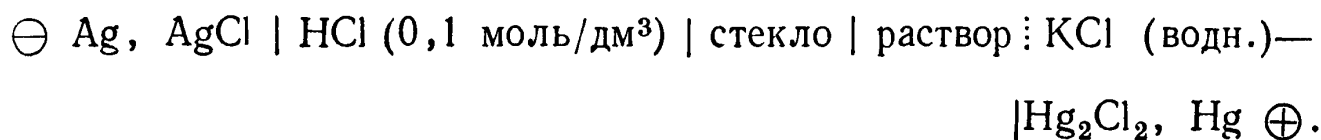


в) *Сурьмяный электрод* (см.) и *каломельный электрод*:



Необходимо откалибровать элемент; E' изменяется в зависимости от ионной силы.

г) *Стеклянный электрод* (см.) и *каломельный электрод*:



←стеклянный

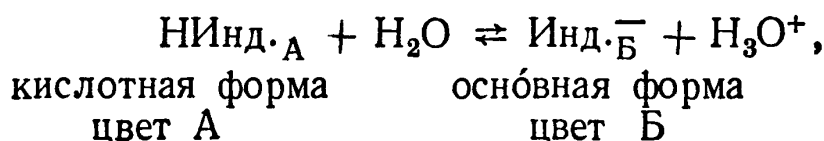
электрод→

Характеристики электродов, применяемых для измерения рН

Электрод	Интервал рН	Мешающие вещества	Причины ошибки	Воспроизводимость, мВ	Примечания
Водородный	0—14	Окислители и восстановители, воздух, тяжелые металлы	Неполное насыщение, присутствие O_2 в H_2 , яды	0,1	Подчиняется теоретическим уравнениям, равновесие устанавливается медленно, оказывает сильное восстановительное действие
Хингидронный	1—8	Щелочи, окислители, восстановители, комплексобразующие вещества, белки	Яды, соли	0,1	Подчиняется теоретическому уравнению, равновесие устанавливается быстро, загрязняет раствор
Сурьмяный	3—10	Сильнокислые или щелочные среды, H_2S , Cu^{2+}	Окислители, органические вещества, соли, Cl_2 , H_2S	5	Не подчиняется теоретическим зависимостям, необходима калибровка
Стеклянный	0—12	Дегидратирующие агенты, коллоиды, поверхностные осадки	Высококонцентрированные щелочи	0,5	Подчиняется теоретическому уравнению в определенном интервале рН, зависящем от типа стекла, требует калибровки, равновесие устанавливается легко, можно применять в присутствии окислителей и восстановителей

Поскольку стекло имеет чрезвычайно высокое сопротивление, э. д. с. этого элемента нельзя измерить непосредственно с помощью *потенциометра* (см.); для этого надо использовать ламповый или транзисторный *pH-метр* (см.) с высоким входным сопротивлением. Из-за возникновения потенциала асимметрии стеклянного электрода, изменяющегося со временем, pH-метр необходимо регулярно калибровать по растворам с известными pH.

2) *Индикаторные методы*. Для кислотно-основного индикатора (см.)



$$K_{\text{Инд}} = \frac{c(\text{Инд.}_B^-) c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HИнд.}_A)}.$$

Предположив, что концентрации обеих форм пропорциональны интенсивностям света, пропускаемого растворами с окраской А и Б, получаем

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{Инд}} + \lg \frac{c(\text{Инд.}_B^-)}{c(\text{HИнд.}_A)} = \\ &= \text{p}K_{\text{Инд}} + \lg \frac{\text{интенсивность окраски Б}}{\text{интенсивность окраски А}}. \end{aligned}$$

Таким образом, если $\text{p}K_{\text{Инд}}$ известно, то, чтобы получить pH раствора, надо измерить отношение интенсивностей окрасок с помощью визуального компаратора или фотоэлектрического спектрофотометра.

В другом варианте индикаторного метода окраска индикатора в растворе с неизвестным pH сравнивается с окраской стандартных буферных растворов, содержащих индикатор в той же самой концентрации.

См. также [16, 21, 26, 28].

рН-МЕТР

Э. д. с. гальванического элемента, содержащего *стеклянный электрод* (см.), нельзя измерить простым потенциомет-

ром, поскольку стеклянный электрод имеет сопротивление 10^7 — 10^8 Ом. Чтобы обеспечить точность измерения 0,2 единицы рН, потенциал электрода нужно измерить с точностью менее 1 мВ. Это означает, что прибор для определения нулевой точки потенциометра должен иметь порог чувствительности по крайней мере 10^{-10} А. Для таких измерений электроды должны быть присоединены к специальной электрометрической лампе с очень высоким входным сопротивлением. На таком принципе были основаны прежние компенсационные рН-метры.

Современные неавтоматические показывающие рН-метры с прямым отсчетом — это в принципе электронные милливольтметры с крайне высоким входным сопротивлением. Стабильность этих приборов такова, что точность измерения рН в течение 24 ч лежит в пределах $\pm 0,2$ единицы. Прибор позволяет проводить непрерывные измерения рН, не прибегая к частой калибровке в буферных растворах; правильность калибровки можно легко проверить, не отсоединяя электроды (см. табл. V в конце книги).

Изменение температуры раствора влияет на электродную систему двояко; во-первых, изменяется отношение рН/э. д. с., а во-вторых, происходит сдвиг нулевой точки на шкале рН. Обычно в подобных приборах имеется полностью автоматическое устройство для компенсации температурных изменений, которое обеспечивает правильность измерений при любых температурах. Кроме стеклянного электрода и каломельного электрода сравнения в раствор погружен также термометр сопротивления.

ПОДВИЖНОСТЬ

См. Мольная ионная электропроводность.

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

См. Мольная ионная электропроводность.

ПОЛУЭЛЕМЕНТ

См. Электрод.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ

Если на электроды ячейки подавать постепенно увеличивающееся напряжение (разность потенциалов) и построить график зависимости тока через ячейку от потенциала

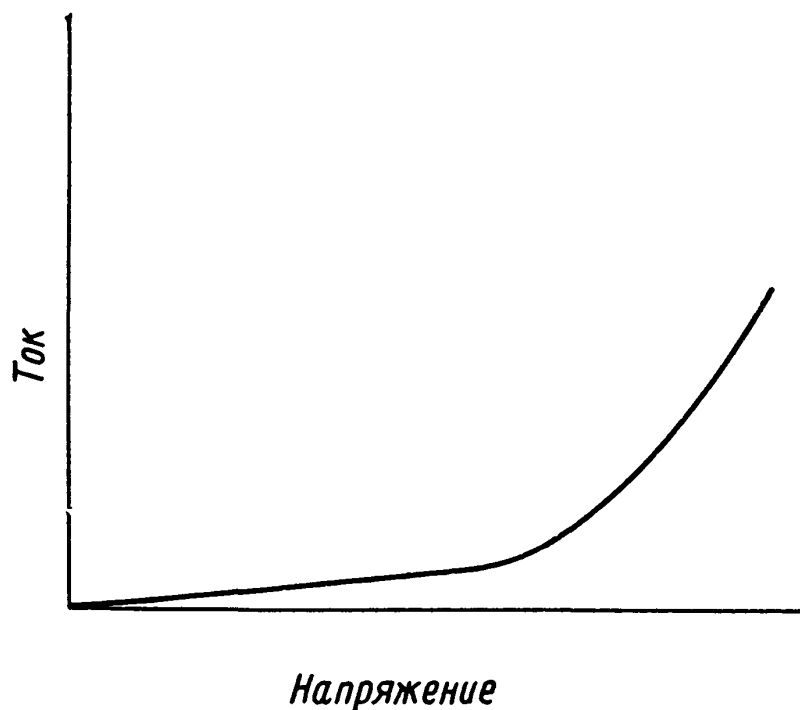


Рис. П.4. Поляризационная кривая.

электрода, то для каждого электрода получатся поляризационные, или вольт-амперные, кривые типа представленной на рис. П.4. Сначала через ячейку проходит небольшой ток, называемый остаточным. Какая-то часть этого тока идет на зарядку электродов вследствие образования двойного электрического слоя на каждом электроде («нефарадеевский» ток, ток зарядки). Другая часть остаточного тока («фарадеевский» ток) расходуется на электролитические процессы, такие, как окисление или восстановление следов примесей. Затем ток начинает экспоненциально возрастать вследствие протекания основной электролитической реакции. Это происходит после того, как потенциал электрода превысит значение равновесного потенциала данной электродной реакции. Для протекания любой электродной реакции необходимо более или менее значительное *перенапряжение* (см.), тем большее, чем больше ток через систему. После достижения *предельного тока* (см.) данной реакции повышение потенциала может при-

вести к протеканию новой реакции, т. е. к новому увеличению тока (см. *полярография*).

Для получения поляризационных кривых можно воспользоваться схемой, показанной на рис. П.5. В качестве источника тока служит аккумуляторная батарея, сое-

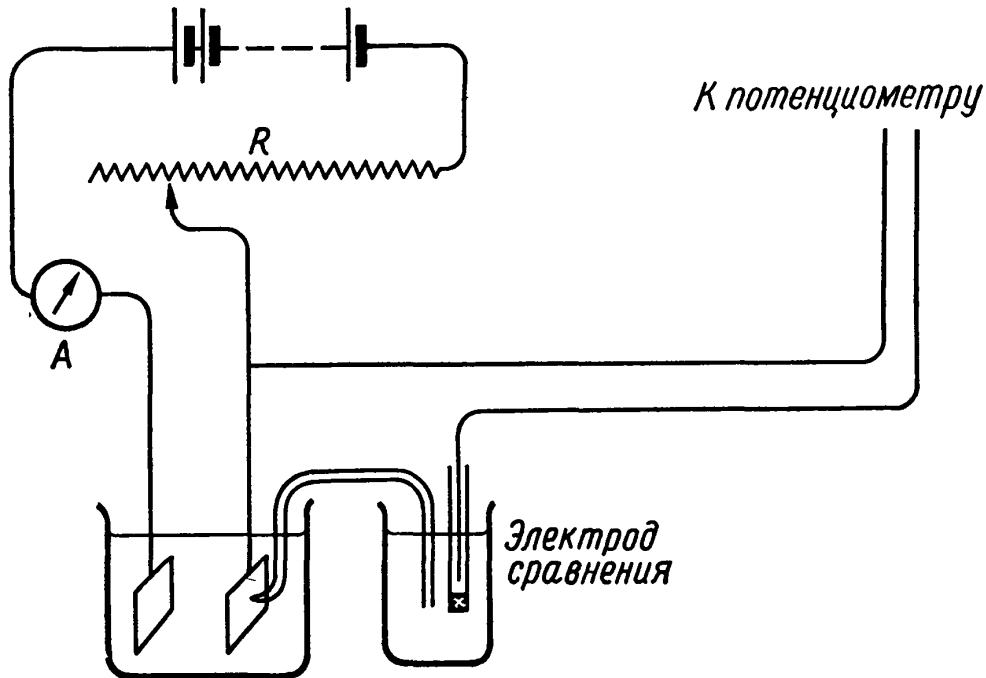


Рис. П.5. Схема измерения катодного и анодного потенциалов.

диненная с сопротивлением R одним из двух способов. При соединении по способу, изображенному на рисунке, сопротивление R включается последовательно ячейке и должно быть больше ее сопротивления, чтобы изменения в ней не играли существенной роли. Ток через ячейку, измеряемый амперметром A , регулируют, изменяя сопротивление R [сейчас для этого используют *амперостат* (см.)]. При таком соединении электролиз проходит в гальваностатическом режиме, когда потенциал электрода является функцией тока. При соединении по другой схеме сопротивление R включается параллельно ячейке, образуя замкнутый контур с батареей, и должно быть, наоборот, меньше сопротивления ячейки, что обеспечивает потенциостатический режим электролиза, когда ток есть функция потенциала [сейчас для этого используют *потенциостат* (см.)]. Между исследуемым электродом и *электродом сравнения* (см.) помещают капилляр Лuggина — заполненную электролитом трубку, тонкий кончик которой подходит к самой поверхности рабочего электрода. Таким образом соз-

дается самостоятельная цепь для измерения [с помощью *потенциометра* (см.)] потенциала электрода в отсутствие тока в этой цепи. Сумма измеренных потенциалов обоих электродов электролитической ячейки равна напряжению на ячейке за вычетом омического падения напряжения в растворе.

См. также Механизмы электродных реакций; Ток обмена.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Поляризацией называется отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении тока через этот электрод.

См. также Концентрационное перенапряжение; Поляризуемые электроды.

ПОЛЯРИЗУЕМЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Идеально неполяризуемый электрод — это система, через которую могут проходить большие токи в любом направлении, не вызывая отклонения потенциала от равновесного значения. Однако практически это не достижимо. Электродные системы, которые имеют большую плотность *тока обмена* (см.), например Ag^+/Ag -электрод, могут выдерживать пропускание больших токов при весьма малом *перенапряжении* (см.).

Наоборот, идеально поляризуемый электрод — это такой электрод, через который ток не проходит при любом значении потенциала, приложенного к электроду. К этому случаю приближаются некоторые комбинации электрод — раствор, в которых не происходят обратимые процессы с переносом заряда*.

* К идеально поляризуемому электроду приближается ртутный электрод в освобожденных от кислорода воздуха (и других электроактивных примесей) водных растворах нитрата натрия и некоторых других солей; в этой системе подводимый заряд тратится почти исключительно на образование двойного электрического слоя, пока потенциал не превысит значений около $+0,3$ В и $-1,6$ В (относительно насыщенного каломельного электрода), после чего начинают протекать измеримые фарадеевские токи. — *Прим. ред.*

ПОЛЯРОГРАФИЯ *

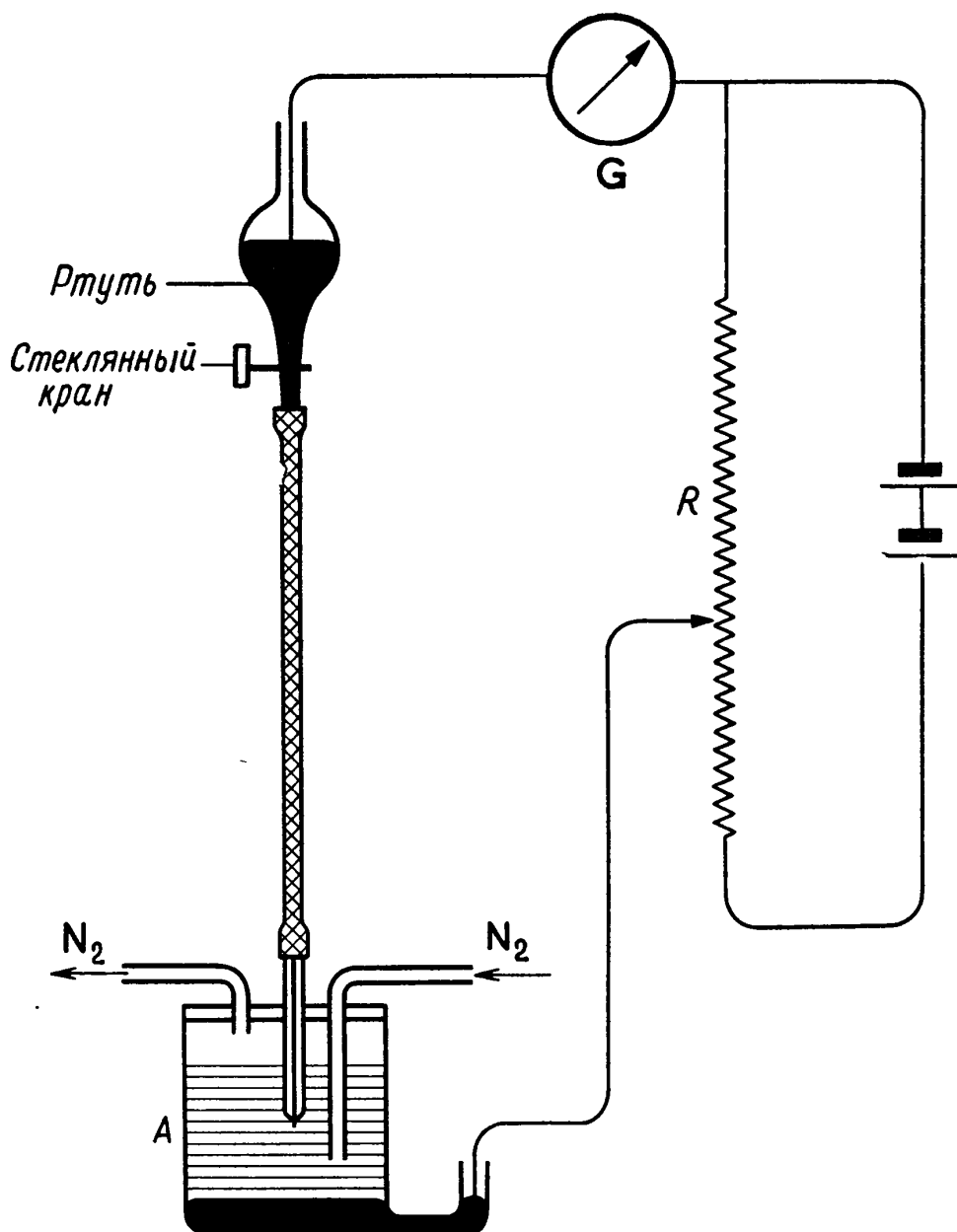


Рис. П.6. Принципиальная схема полярографа.

* Полярография, один из наиболее часто используемых электрохимических методов, является частным случаем вольтамперометрии. Различают несколько разновидностей полярографического метода, в том числе: классическую полярографию (которой посвящена данная статья); осциллополярографию (см. примечание к статье *хроноамперометрия*); циклическую вольтамперометрию, когда на ячейку с большой скоростью накладываются одиночные или повторяющиеся импульсы напряжения треугольной формы; переменноточковую полярографию (вектор-полярографию и квадратно-волновую), когда на ячейку накладывается кроме постоянного небольшое переменное напряжение; инверсионную вольтамперометрию (включая амальгамную полярографию с накоплением), когда регистрируется ток растворения предварительно сконцентрированного на электроде электроактивного вещества. — *Прим. ред.*

Метод полярографии был предложен впервые Гейровским и с тех пор получил самое широкое распространение. Суть метода иллюстрируется рис. П.6. В раствор, находящийся в ячейке А, погружен тонкий капилляр, из которого с постоянной скоростью вытекает ртуть. Капельки ртути, растущие на кончике капилляра, образуют своего рода электрод, как правило, служащий катодом, на котором протекает изучаемая реакция. Вторым электродом служит ртуть, собирающаяся на дне ячейки (ртутная «лужа»), потенциал которой в первом приближении остается постоянным в ходе измерений; вместо ртути в качестве второго электрода можно использовать стандартный каломельный электрод. Через раствор пропускают газообразный азот, для того чтобы удалить растворенный кислород, восстанавливающийся на катоде и мешающий определению. Во время эксперимента напряжение, подаваемое на ячейку, и соответственно потенциал капельного ртутного электрода непрерывно увеличивают с помощью реостата R , а ток, протекающий через ячейку, регистрируют гальванометром G . Диаграмма ток — потенциал записывается автоматически с помощью самописца.

Предположим, что необходимо проанализировать смесь ионов цинка и кадмия. Готовят раствор, содержащий оба иона в концентрациях порядка 10^{-3} моль/дм³ и *индифферентный (фоновый) электролит* (см.), не принимающий участия в электродной реакции, например KNO_3 , в концентрации примерно 1 моль/дм³. Этот фон обеспечивает высокую проводимость; индифферентный (фоновый) электролит фактически проводит весь ток, так что электроактивные ионы достигают поверхности электрода только благодаря диффузии. Полученная в таких условиях полярограмма приведена на рис. П.7. Прямая ABG представляет собой остаточный ток, проходящий через ячейку, заполненную раствором, содержащим лишь 1 моль/дм³ KNO_3 . Точка B соответствует потенциалу начала разряда кадмия на ртутном капельном электроде. При дальнейшем увеличении потенциала ток достигает предельного значения в точке D , и следующий участок кривой становится почти горизонтальным или параллельным прямой, соответствующей остаточному току. Потенциал в точке H отвечает началу разряда цинка; при дальнейшем увеличении потен-

циала регистрируется вторая полярографическая волна, когда цинк и кадмий осаждаются на ртутном электроде одновременно. На прямой предельного тока нередко наблюдают небольшой максимум E , обозначенный на рисун-

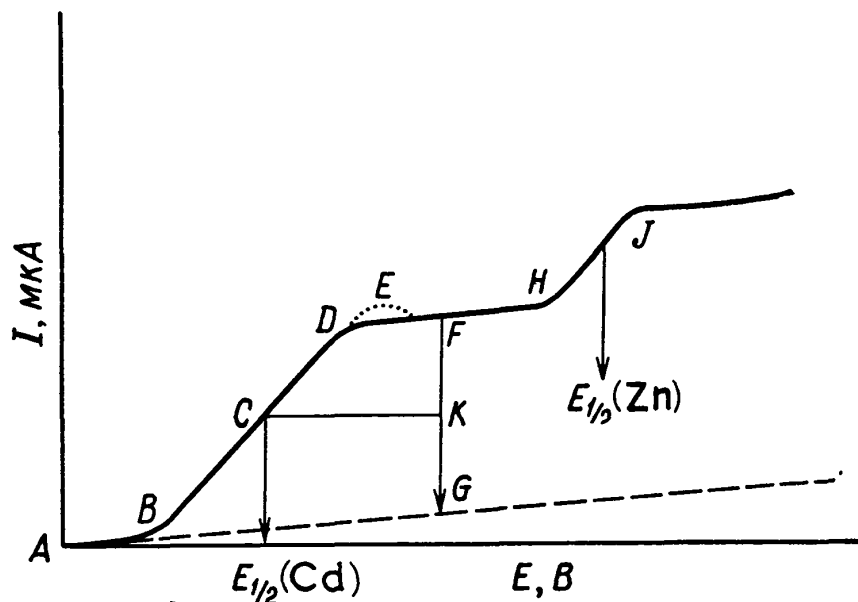


Рис. П.7. Типичная полярограмма (обозначения см. в тексте).

ке пунктирной линией. Максимум вызван адсорбционными явлениями; его можно избежать, добавляя в анализируемый раствор небольшое количество «подавителя максимума», например желатины или другого поверхностно-активного вещества.

Теоретическое объяснение полярографической волны исходит из следующего. Разряжающийся ион достигает поверхности ртути путем диффузии; при этом ток, протекающий через поверхность раздела при потенциале E , пропорционален градиенту концентрации по уравнению

$$\frac{I}{nF} = k_1 (c_1 - c_2) \text{ моль/с,} \quad (1)$$

где c_1 — концентрация ионов в объеме раствора, c_2 — концентрация ионов у поверхности электрода и n — число электронов, участвующих в электродной реакции (см. *концентрационное перенапряжение*). Если продукт реакции (например, выделившийся металл) растворим в ртути, то он диффундирует в глубь капли, тогда для того же тока I

справедливо второе уравнение

$$\frac{I}{nF} = k_2 (c_3 - c_4) \text{ моль/с}, \quad (2)$$

где c_3 — концентрация металла на поверхности и c_4 — его концентрация в центре капли. Из этих четырех концентраций c_1 можно принять постоянной, так как лишь ничтожно малая доля общего количества ионов разряжается на электроде за время регистрации полярограмм; c_4 можно приравнять нулю, поскольку ртутная капля непрерывно обновляется. Оставшиеся две концентрации можно связать между собой уравнением Нернста для потенциала электрода

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_2 c_2 / \gamma_3 c_3), \quad (3)$$

где γ_2 и γ_3 — коэффициенты активности вещества соответственно в растворе и амальгаме. *Активационным перенапряжением* (см.) здесь можно пренебречь.

По мере того как ток увеличивается, концентрация c_2 уменьшается [уравнение (1)] и, наконец, становится практически равной нулю; в данных условиях через ячейку протекает максимально возможный для этой реакции ток, практически не меняющийся вплоть до потенциала, при котором наступает другой электродный процесс; это — предельный ток (см. *предельный ток*), и уравнение (1) следует записать в виде

$$\frac{I_{\text{пред}}}{nF} = k_1 c_1 \text{ моль/с}. \quad (4)$$

Из уравнения (2) при $c_4 = 0$ получим

$$c_3 = \frac{I}{nF} \frac{1}{k_2}, \quad (5)$$

а из уравнений (1) и (4) имеем

$$\frac{I}{nF} = \frac{I_{\text{пред}}}{nF} - k_1 c_2 \quad (6)$$

или

$$c_2 = (I_{\text{пред}} - I) / nF k_1. \quad (7)$$

Подставляя эти значения в уравнение (3), получим

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_2 (I_{\text{пред}} - I) k_2}{\gamma_3 I k_1} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_2 k_2}{\gamma_3 k_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_{\text{пред}} - I)}{I} . \quad (8)$$

Когда ток достигает половины предельного значения, уравнение (8) преобразуется в следующее:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_2 k_2}{\gamma_3 k_1} . \quad (9)$$

Из точки на участке предельного тока опускают перпендикуляр (FG на рис. П.7) и делят его пополам. FG — высота волны; горизонтальная линия, проведенная из точки K , пересекается с волной в точке C , абсцисса которой и дает потенциал полуволны $E_{1/2}$. Величина $E_{1/2}$ служит характеристикой электродной реакции и может быть использована для качественного анализа. Она связана с величиной стандартного электродного потенциала E° уравнением (9), включающим коэффициенты активности и диффузии реагирующего вещества и продукта реакции в растворе и растущей капле. Следовательно, активационное перенапряжение может вносить вклад в величину $E_{1/2}$, и этот вклад лучше всего учитывать с помощью независимой константы для данной конкретной реакции, определяемой в специальных калибровочных экспериментах.

Высота волны представляет собой величину, необходимую для количественного анализа, так как, согласно уравнению (4), она пропорциональна концентрации ионов в объеме раствора. Чтобы повысить точность определений, концентрацию рассчитывают, сравнивая результаты с калибровочными, полученными в серии опытов с известным количеством вещества.

Здесь не упоминается о некоторых осложнениях, связанных, например, с тем, что площадь электрода подвергается флуктуациям ввиду роста капли и замены ее другой. Однако было показано, что наблюдаемые токи довольно хорошо описываются теорией. Так, согласно уравнению Ильковича,

$$I_{\text{пред}} = 60,70 \omega^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} z_i c_0 ,$$

где ω — скорость вытекания ртути из капилляра в г/с, t — время жизни капли (период капания), D , z_i и c_0 — соответственно коэффициент диффузии, число электронов, участвующих в реакции, и концентрация реагирующих ионов.

Вместо капельного ртутного электрода иногда используют вращающийся платиновый диск, что при высокой скорости вращения диска позволяет получить большие по величине и стабильные предельные токи; применяя осциллографическую регистрацию, с помощью этого электрода можно получить информацию о быстрых реакциях.

См. также [17] и Zuman P., *Organic Polarographic Analysis*, Pergamon, 1964.

ПОПРАВКА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ

Электропроводность растворителей, используемых при измерениях электропроводности, обычно очень мала. Однако она доступна измерению, и ее следует учитывать при определении электропроводности электролита.

Электропроводность растворителя отчасти обусловлена его самоионизацией, отчасти растворенными примесями; она должна быть как можно ниже. В случае водных растворов вода, полученная даже с помощью тщательно подготовленных ионообменных колонок, имеет удельную электропроводность $(1-2) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C , обусловленную главным образом наличием ионов H^+ и OH^- самой воды, и при применении воды такого качества поправка на растворитель необходима лишь для очень разбавленных растворов. Если, однако, используют ячейку открытого типа, то раствор будет очень быстро загрязняться и его электропроводность будет со временем возрастать. При этом лучше использовать воду, которая находится в равновесии с воздухом, такая вода будет иметь электропроводность около $(8-10) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, обусловленную главным образом наличием растворенной CO_2 ; электропроводность такого раствора уже мало меняется в процессе измерений.

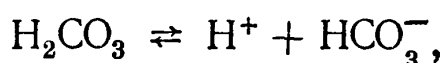
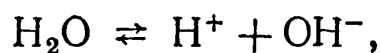
Поправку на растворитель обычно находят путем прямого вычитания; для измерений, выполненных в одной и той же ячейке:

$$\kappa \text{ (раствор)} - \kappa \text{ (растворитель)} = \kappa \text{ (растворенное вещество)}$$

либо

$$1/R \text{ (раствор)} - 1/R \text{ (растворитель)} = 1/R \text{ (растворенное вещество)}.$$

В кислых растворах ионизация, описываемая реакциями



полностью подавляется избытком иона H^+ , и никакой поправки на растворитель в этом случае вводить не надо. В щелочных растворах и в растворах бикарбоната или карбоната на ионизацию влияет присутствие CO_2 . Таким образом, для «равновесной воды» введение истинной поправки на электропроводность растворителя требует соответствующих вычислений (см. выше).

ПОСТОЯННАЯ ЯЧЕЙКИ

Соотношение между измеренной проводимостью раствора и его удельной проводимостью зависит от геометрии электролитической ячейки. Геометрию ячейки невозможно определить совершенно точно, а поэтому ячейки градуируют по какому-либо из принятых стандартных растворов (см. *стандартные растворы для электропроводности*).

Постоянную ячейки C определяют из соотношения

$$(1/R_{\text{эксп}}) C = \kappa.$$

Изменение постоянной ячейки в зависимости от температуры можно рассчитать по коэффициенту теплового расширения материала ячейки; в пределах нескольких градусов такое изменение обычно пренебрежимо мало.

ПОТЕНЦИАЛ, ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

См. Электродный потенциал.

ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУВОЛНЫ

См. Пслярография.

ПОТЕНЦИАЛ СЕДИМЕНТАЦИИ

См. Эффект Дорна; Электрокинетические явления.

ПОТЕНЦИАЛ ТЕЧЕНИЯ

Явление потенциала течения по своей природе противоположно *электроосмосу* (см.). Когда жидкость течет через капиллярную трубку или через тонкоизмельченный материал, спрессованный в виде пористой перегородки, на концах трубки возникает разность потенциалов (рис. П.8.) При этом величина гидростатического давления, обеспечивающего поток раствора, измеряется разностью уровней между двумя резервуарами, а пористая перегородка из данного материала расположена между двумя платиновыми сетчатыми электродами, которые соединены с ламповым потенциометром.

Этот эффект возникает благодаря наличию *двойного электрического слоя* (см.) и количественно описывается уравнением

$$E = \zeta \varepsilon P / 4\pi \eta \kappa,$$

которое можно сравнить с уравнением, описывающим электроосмос. Оба уравнения получены исходя из аналогичных предпосылок. В этом случае P — гидростатическое давление, а E — потенциал течения.

Изучение потенциала течения позволяет получать информацию о структуре двойного слоя и адсорбционных характеристиках изучаемой поверхности.

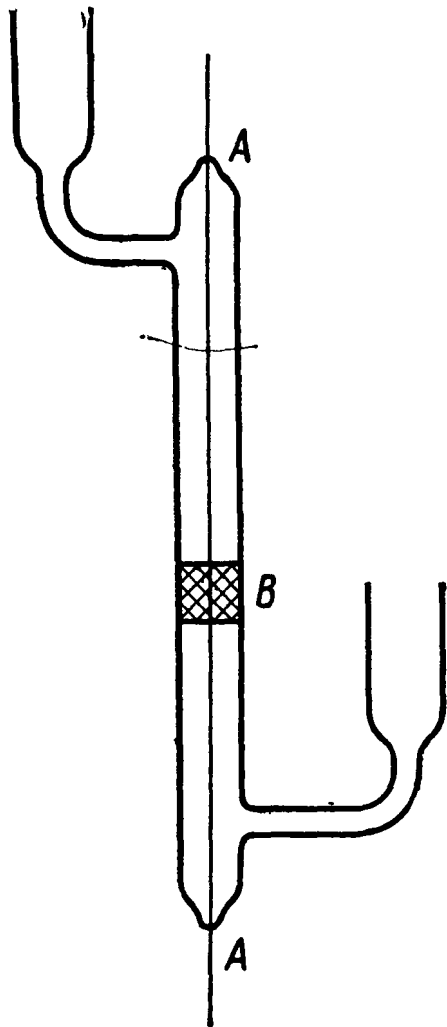


Рис. П.8. Ячейка для измерения потенциала течения.

АА — платиновая проволока, соединяющая платиновые электроды; В — пористая перегородка.

ПОТЕНЦИОМЕТР

Электродвижущую силу (э. д. с.) какой-либо электролитической ячейки (см. *электролизер*) можно измерить с помощью простого потенциометра, лампового вольтметра (например, рН-метра) или *цифрового вольтметра* (см.). Для калиб-

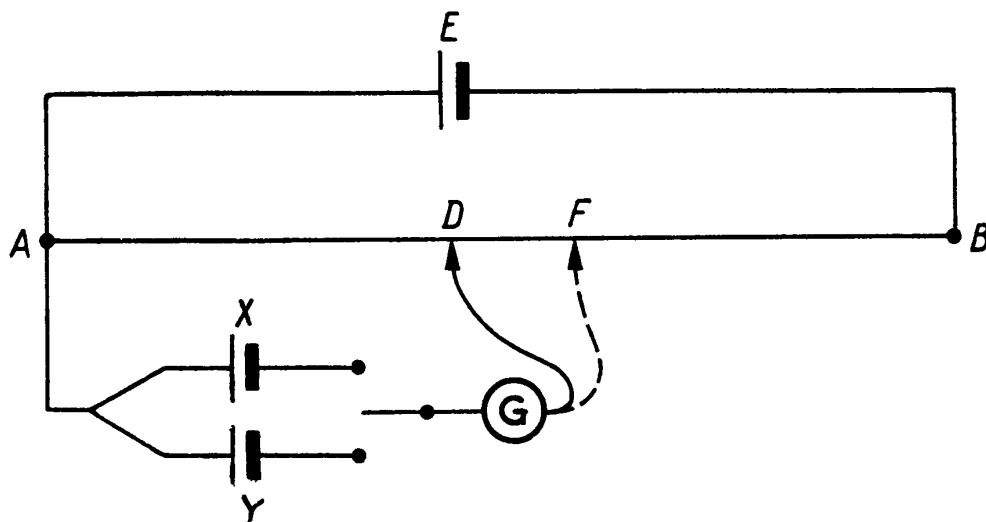


Рис. П.9. Принципиальная схема проволоочного потенциометра.

ровки потенциометра используют стандартный элемент *Вестона* (см.) с известной э. д. с.

Градиент потенциала между точками *A* и *B* (рис. П.9) создается с помощью источника постоянного тока (аккумулятора). Разность потенциалов между точками *A* и *D* зависит от сопротивления проволоки между этими точками. Предположим, что ячейка *X* с э. д. с. $E(X)$ присоединена через гальванометр *G* к скользящему (между точками *A* и *B*) контакту *D*; тока в цепи не будет, если разность потенциалов между точками *A* и *D* равна э. д. с. $E(X)$. Это позволяет экспериментально определить положение точки *D*. Точно так же и с электролитической ячейкой *Y*: отклонение гальванометра равно нулю, когда разность потенциалов между *A* и *F* равна э. д. с. $E(Y)$. Таким образом,

$$\frac{E(X)}{E(Y)} = \frac{\text{разность потенциалов } AD}{\text{разность потенциалов } AF} = \frac{\text{сопротивление } AD}{\text{сопротивление } AF} = \frac{AD}{AF}.$$

Э. д. с. ячейки можно определить, зная отношение сопротивлений участков AD/AF для изучаемой ячейки и для стандартной ячейки с известной э. д. с. В простейшем варианте потенциометра, когда *AB* — проволока однород-

ного сечения и сопротивления, отношение сопротивлений равно отношению длин участков проволоки. В промышленных потенциометрах вместо отрезка проволоки, как это было в простейшем потенциометре, используется набор эталонных резисторов и градуированный реохорд со скользящим контактом. Падение напряжения на этих эталонных сопротивлениях, создаваемое при помощи аккумулятора, калибруется по стандартному элементу Вестона. После калибровки неизвестную э. д. с. уравнивают, переводя переключатель в положение «отсчет». При этом нет необходимости держать ячейку постоянно включенной в цепь: достаточно нажать кнопку и сразу же отпустить ее. В некоторых потенциометрах предусматривает переключатель пределов, что позволяет измерять э. д. с. с более высокой точностью.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

При проведении потенциометрического титрования за протеканием реакции позволяет следить изменение потенциала электрода (находящегося в равновесии с одноименными ионами). Конечную точку титрования устанавливают путем экстраполяции серии независимых наблюдений, а не непосредственно (как, например, в случае применения индикаторов).

Электродный потенциал (см.) между металлом и раствором одной из его солей, $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$, выражается уравнением (если пренебречь коэффициентами активности)

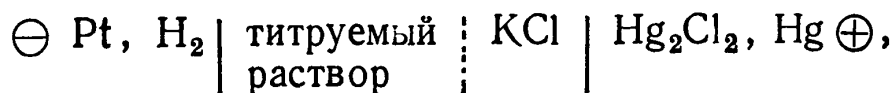
$$E(M^+, M) = E^{\circ'}(M^+, M) + \frac{RT}{nF} \ln c(M^+),$$

а для окислительно-восстановительной системы

$$E(\text{Ок.}, \text{Вос.}) = E^{\circ'}(\text{Ок.}, \text{Вос.}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{ок.})}{c(\text{вос.})},$$

где $E^{\circ'}(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ — формальный стандартный редокс-потенциал [т. е. электродный потенциал, когда $c(\text{ок.}) = c(\text{вос.})$], который является константой при данной ионной силе. Таким образом, изменение $E(M^+, M)$ или $E(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ отражает изменение соответственно концентрации $c(M^+)$ и $c(\text{ок.})/c(\text{вос.})$. Поскольку невозможно измерить

электродный потенциал непосредственно, индикаторный электрод используют вместе с электродом сравнения, потенциал которого не меняется во время титрования. Часто вследствие протекания химической реакции между электродом сравнения и титруемым раствором необходимо вставлять солевой мостик. Например, для кислотно-основного титрования можно составить гальванический элемент



для которого при 298 К

$$E (\text{элемент}) = E (\text{кал.}) - E (\text{H}^+, \text{H}_2) = E' + 0,0591 \text{ pH}.$$

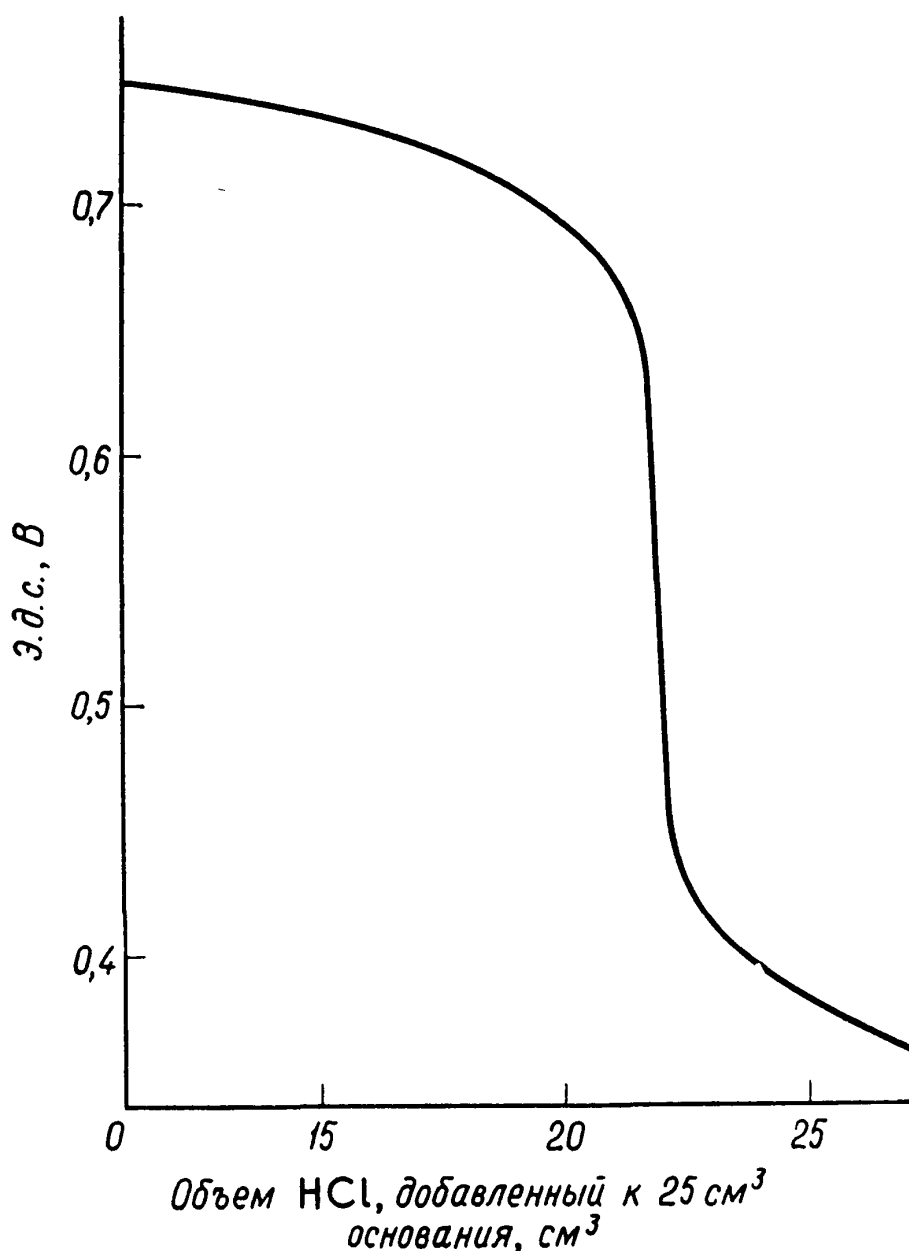


Рис. П. 10. Типичная кривая титрования слабого основания сильной кислотой (с использованием водородного и насыщенного каломельного электродов).

В типичном опыте при потенциометрическом титровании добавление первых порций титранта вызывает лишь небольшое изменение э. д. с. элемента (рис. П.10), поскольку она зависит от относительной доли реагирующего иона. В точке эквивалентности доля прореагировавших ионов быстро увеличивается при добавлении постоянного количества реагента, и поэтому быстро изменяется э. д. с. После прохождения точки эквивалентности кривая вновь выравнивается. Для точного определения точки эквивалентности применяют метод первой производной (рис. П.11, а), метод второй производной (рис. П.11, б) и метод Грэна,

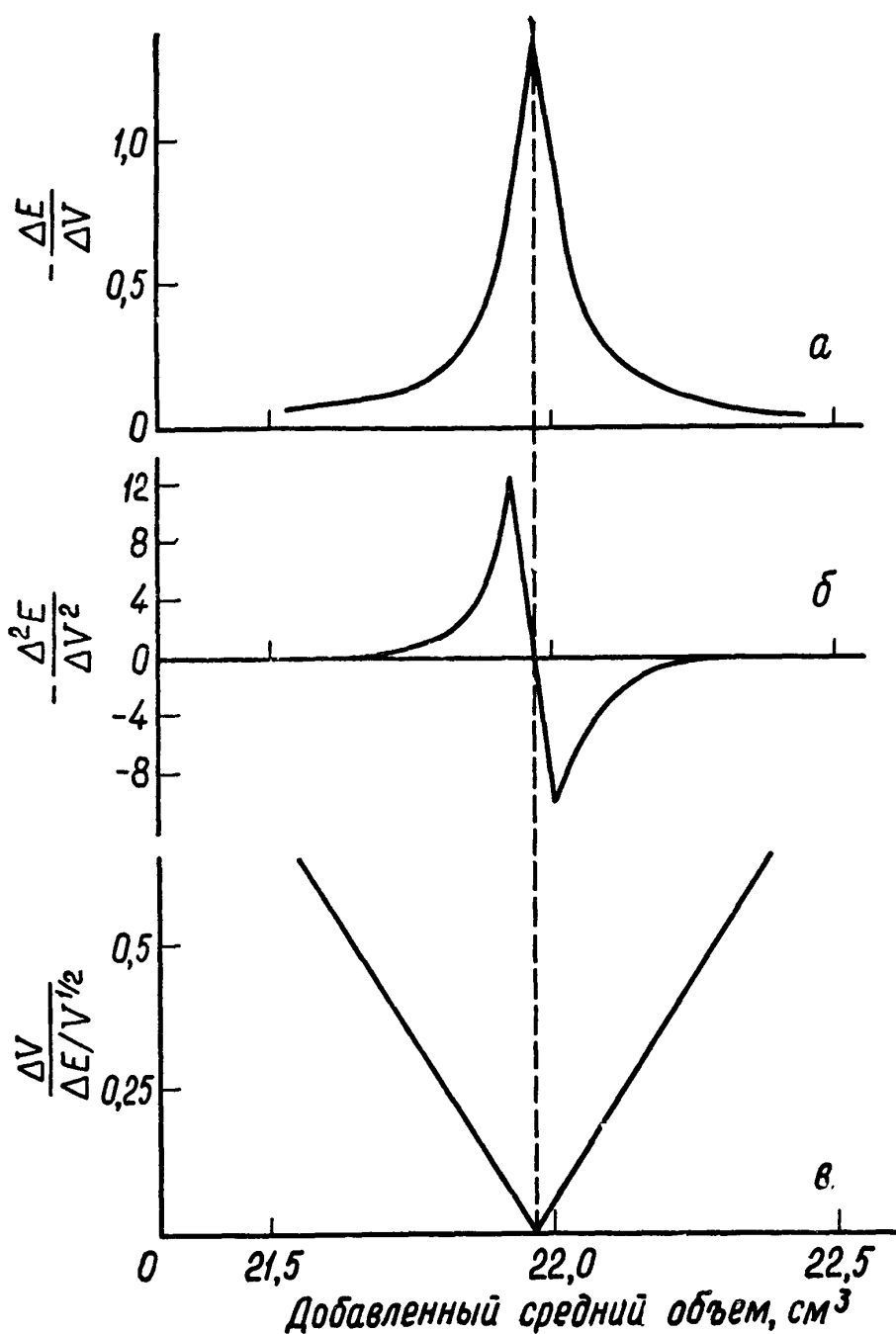


Рис. П.11. Дифференциальные кривые титрования.

а — первая производная кривой титрования; б — вторая производная кривой титрования; в — кривая титрования по методу Грэна.

закрывающийся в построении кривой $\frac{\Delta V}{\Delta E/V^{1/2}} - V$ (рис. П.11, в).

Аналитические реакции, используемые при потенциометрическом титровании, должны удовлетворять следующим условиям: 1) титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении; 2) должен применяться вполне доступный индикаторный электрод, потенциал которого должен иметь определенное значение и обратимо определяться концентрацией одного из ионов в реакции; 3) реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна иметь как можно более высокое значение); 4) равновесие между реагирующими компонентами и индикаторным электродом должно устанавливаться быстро.

Кислотно-основное титрование

Форма и положение кривой титрования (рис. П.12) зависят от силы кислоты или основания. Кривую титрования сильной кислоты сильным основанием (кривые I—II) легко рассчитать, так как $c(\text{H}^+)$ равна концентрации кислоты, не вступившей в реакцию нейтрализации (вплоть до точки

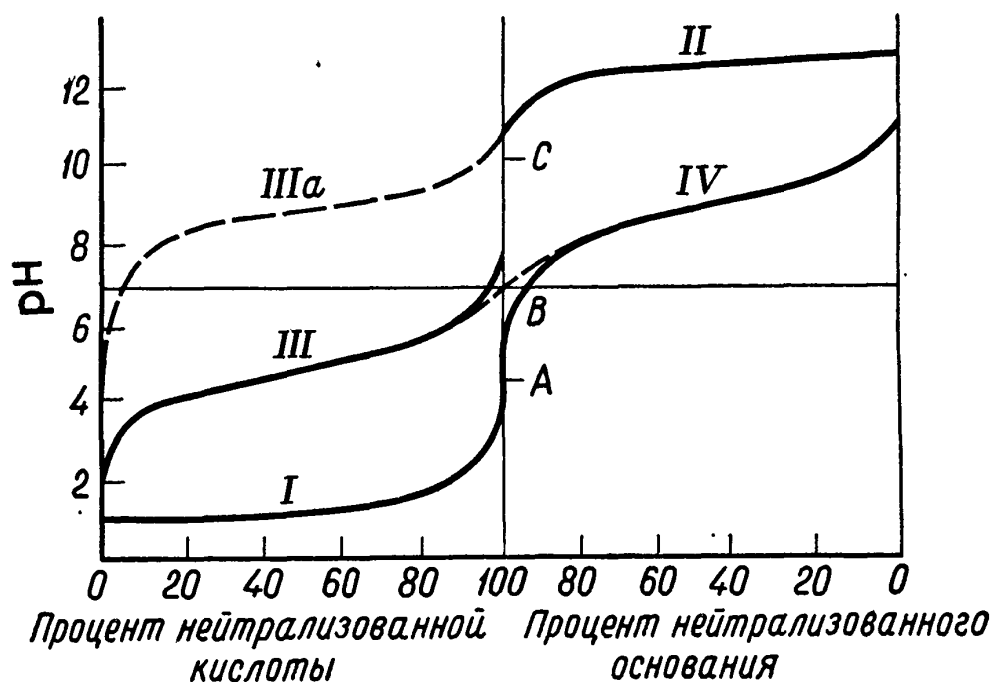


Рис. П.12. Кривые нейтрализации кислот и оснований (во всех случаях концентрация равна 0,1 моль/дм³).

I — сильная кислота; II — сильное основание; III — слабая кислота; IIIa — очень слабая кислота; IV — слабое основание.
A — точка эквивалентности на кривых I—IV; B — на кривых I—II и C — на кривых II—III.

эквивалентности B). В этой точке раствор идентичен раствору, содержащему нейтральную соль, а $c(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/дм³. Последующее добавление основания приводит к тому, что в растворе появляется свободное основание, и, следовательно, рН раствора можно легко рассчитать.

Кривую титрования слабой кислоты сильным основанием (кривые II—III) можно достаточно точно рассчитать (на участке до точки эквивалентности C) с помощью уравнения Гендерсона [15]

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}.$$

В конечной точке титрования раствор будет щелочным, что обусловлено гидролизом соли слабой кислоты и сильного основания; в этом случае величина рН определяется уравнением

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w + 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \lg c.$$

Аналогично можно рассчитать кривую титрования слабого основания сильной кислотой (кривые I—IV); величина рН в точке эквивалентности A дается уравнением

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w - 1/2 \text{p}K_b - 1/2 \lg c.$$

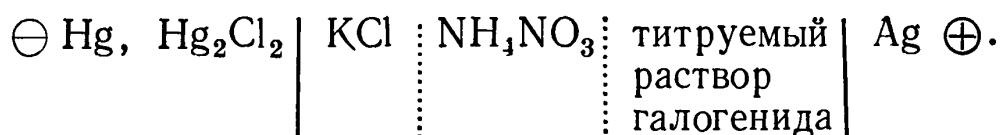
Точная обработка кривой титрования слабой кислоты слабым основанием (III—IV) более сложна; этот случай аналогичен случаю гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания.

Из сравнения четырех кривых титрования видно, что при титровании сильной кислоты сильным основанием в точке эквивалентности происходит резкое изменение рН, при взаимодействии слабой кислоты и сильного основания или слабого основания и сильной кислоты изменение рН менее резкое, но все же заметное, однако при взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН является плавным и не всегда заметным в точке эквивалентности.

Осадительное титрование

При проведении осадительного титрования в качестве одного из реагентов, как правило, используется нитрат се-

ребра. Серебряный индикаторный электрод и электрод сравнения отделен от раствора солевым мостиком



В этом случае

$$E (\text{элемент}) = E (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E (\text{кал.}) = E^\circ (\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E (\text{кал.}) + \\ + \frac{RT}{F} \ln a (\text{Ag}^+).$$

При добавлении первой капли раствора нитрата серебра образуется хлорид серебра, и раствор становится насыщенным по отношению к этому соединению. Поэтому концентрация ионов серебра $c(\text{Ag}^+)$ мала, и о ней можно судить по потенциалу серебряного электрода. По мере добавления раствора нитрата серебра хлорид-ион осаждается в виде хлорида серебра. Раствор по-прежнему насыщен хлоридом серебра, но $c(\text{Ag}^+)$ слегка увеличивается, чтобы ПР оставалось постоянным, пока в растворе имеется Cl^- . В конечной точке $c(\text{Ag}^+)$ быстро увеличивается, что обусловлено присутствием избытка ионов серебра, а на серебряном электроде регистрируется быстрое увеличение потенциала (рис. П.13).

С помощью такого элемента можно за одно титрование определить концентрацию иодид-, бромид- и хлорид-ионов

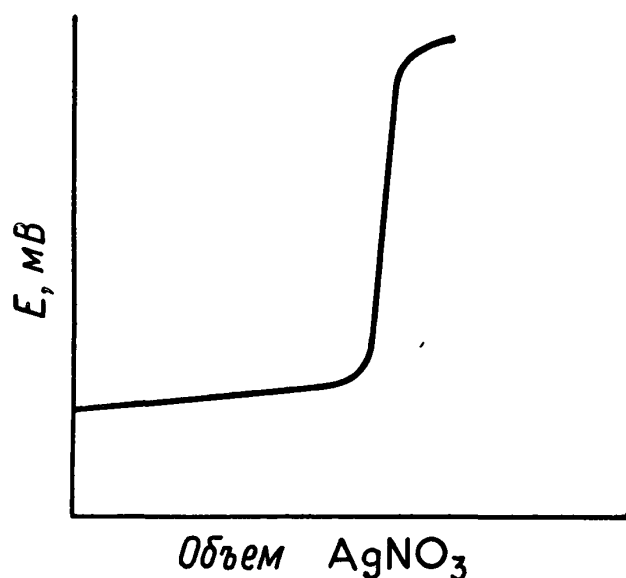


Рис. П.13. Кривая осадительного титрования.

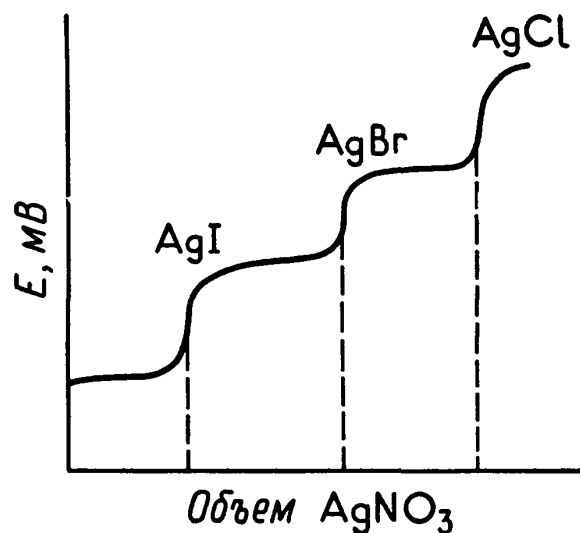


Рис. П.14. Кривая осадительного титрования нескольких ионов в растворе.

в растворе, так как разным произведениям растворимости AgI , AgBr и AgCl соответствуют три четкие ступени на кривой титрования (т. е. на кривой, показывающей изменение э. д. с. элемента), соответствующие их полному осаждению (рис. П.14).

Окислительно-восстановительное титрование

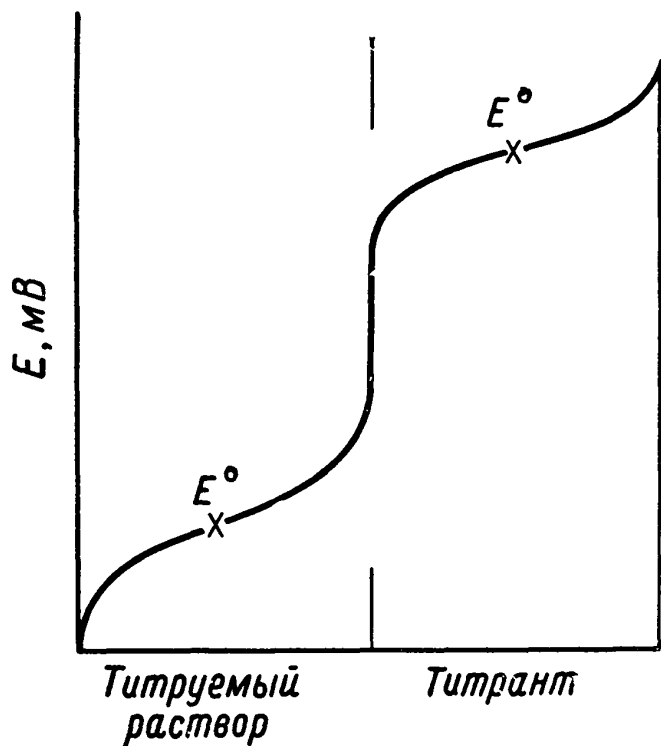
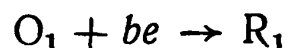
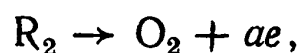
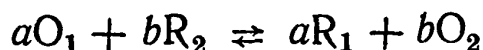


Рис. П.15. Кривая окислительно-восстановительного титрования.

Положение первого отрезка кривой на рис. П.15 определяется стандартным электродным потенциалом титруемого раствора, а второго отрезка кривой — стандартным электродным потенциалом титранта. В общем случае для двух окислительно-восстановительных (редокс) систем с различным числом реагирующих электронов



и для реакции в элементе можно написать



и

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{aF} \ln \frac{[O_2]}{[R_2]}; \quad E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{bF} \ln \frac{[O_1]}{[R_1]}.$$

В любой точке кривой титрования $[O_1] = [R_2]$; в точке эквивалентности $[O_2]$ также равно $[R_1]$, следовательно, $[O_1]/[R_1] = [R_2]/[O_2]$. Таким образом, в точке эквивалентности

$$E_{\text{ЭКВ}} = E_1 = E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{aF} \ln \frac{[R_1]}{[O_1]} = E_1^\circ + \frac{RT}{bF} \ln \frac{[O_1]}{[R_1]},$$

откуда следует, что

$$E_{\text{ЭКВ}} = \frac{aE_2^\circ - bE_1^\circ}{a + b}.$$

Так как

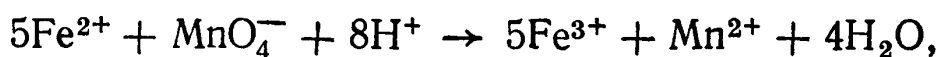
$$K = \frac{[R_1]^a [O_2]^b}{[O_1]^a [R_2]^b},$$

то получим, что

$$\frac{[R_1]}{[O_1]} = \frac{[O_2]}{[R_2]} = K^{1/(a+b)}.$$

Это выражение позволяет точно рассчитать концентрацию в точке эквивалентности и, следовательно, сделать вывод о возможности титрования в данных условиях.

При титровании солей железа(II) перманганатом калия



$$E_{\text{ЭКВ}} = \frac{E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - 5E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+})}{6} = 1,39 \text{ В}$$

и

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{(1,52 - 0,78) 5}{0,059} = 63,5.$$

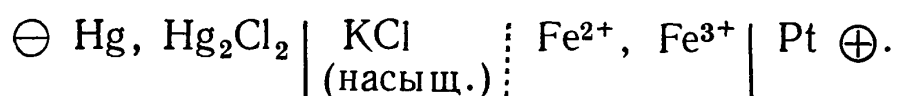
В точке эквивалентности $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = (3 \cdot 10^{63})^{1/6} = 4 \times 10^{10}$. Столь большое значение K объясняется большой разностью значений $E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.})$ для двух систем. Если данная реакция пригодна для использования в объемном анализе, необходимо, чтобы K было больше 10^6 , что соответствует минимальной разности значений $E^\circ(\text{Ок.}, \text{Вос.}) = 0,35 \text{ В}$ при $n = 1$ для обеих систем; $0,26 \text{ В}$ при $n = 1$ и $n = 2$ для каждой из двух систем и $0,18 \text{ В}$ при $n = 2$ для обеих систем. Типичная кривая титрования приведена на рис. П.15.

Экспериментальные методы

1) Прямое титрование с использованием подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения. Э. д. с. или рН определяют после добавления аликвотной части тит-

ранта и тщательного перемешивания. Преимущество этого метода состоит в том, что можно добавлять большое количество титранта в начальной стадии титрования (к 25 см³ титруемого раствора 2 см³ титранта), а затем по мере приближения к конечной точке уменьшать количество титранта (0,1 — 0,05 см³). Полученные данные позволяют построить как полную кривую титрования, так и дифференциальные кривые.

Для кислотно-основного титрования применяются стеклянный и каломельный электроды и рН-метр, тогда как для окислительно-восстановительного титрования — ячейка типа



В зависимости от типа системы в некоторых случаях титрование проводят в атмосфере азота.

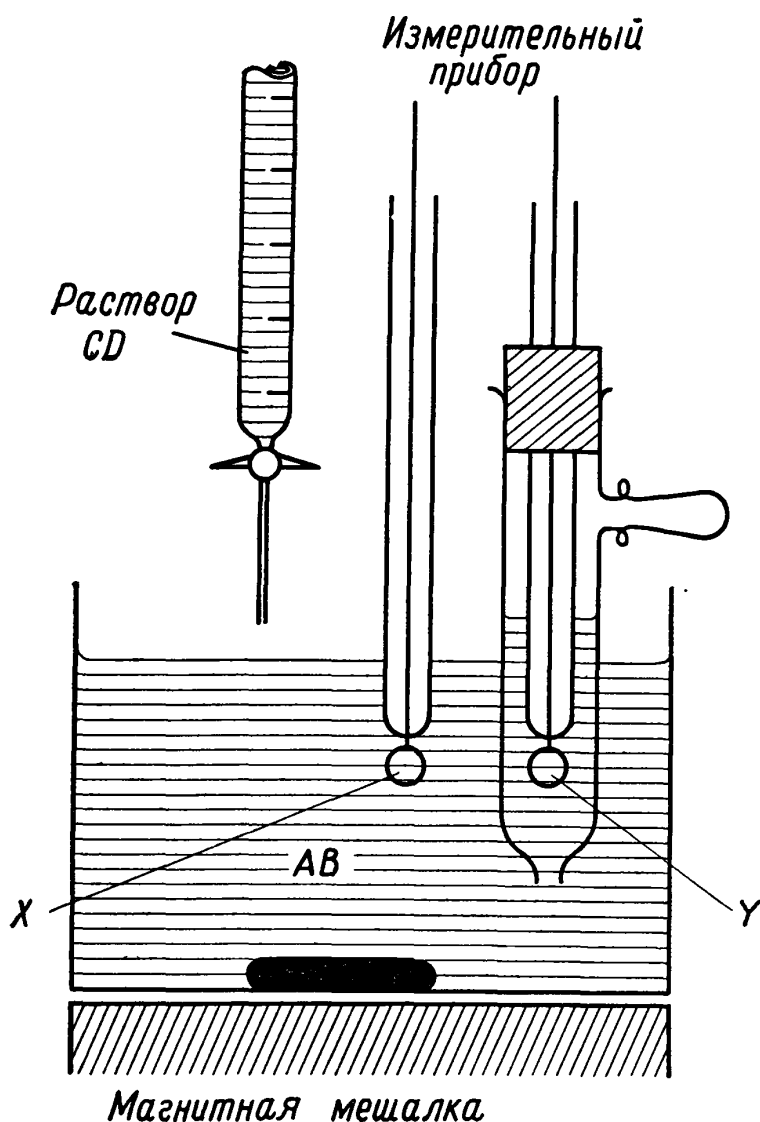


Рис. П. 16. Прибор для проведения дифференциального титрования.

2) Дифференциальный метод (для кислотно-основного, осадительного и окислительно-восстановительного титрования). В этом методе дифференциальные кривые строят непосредственно, а не рассчитывают их из графика э. д. с. — объем титранта. Для того чтобы оттитровать раствор АВ раствором СD, электроды Х и Y, обратимые по отношению к A^+ , соединяют с измерительным прибором; электрод Y помещают в трубку, которая некоторое время удерживает порцию раствора АВ (рис. П.16). Вначале $E(\text{элемент}) = 0$, но при добавлении раствора СD потенциал электрода Х изменяется вследствие удаления некоторого количества ионов A^+ из раствора (например, осаждением или нейтрализацией), в то время как потенциал электрода Y остается прежним, так как раствор в этом электроде изолирован от раствора в основном сосуде и его состав не меняется. Регистрируется э. д. с., причем каждому объему ΔV добавленного раствора СD соответствует своя величина ΔE . Добавляемый раствор смешивается с исходным раствором,

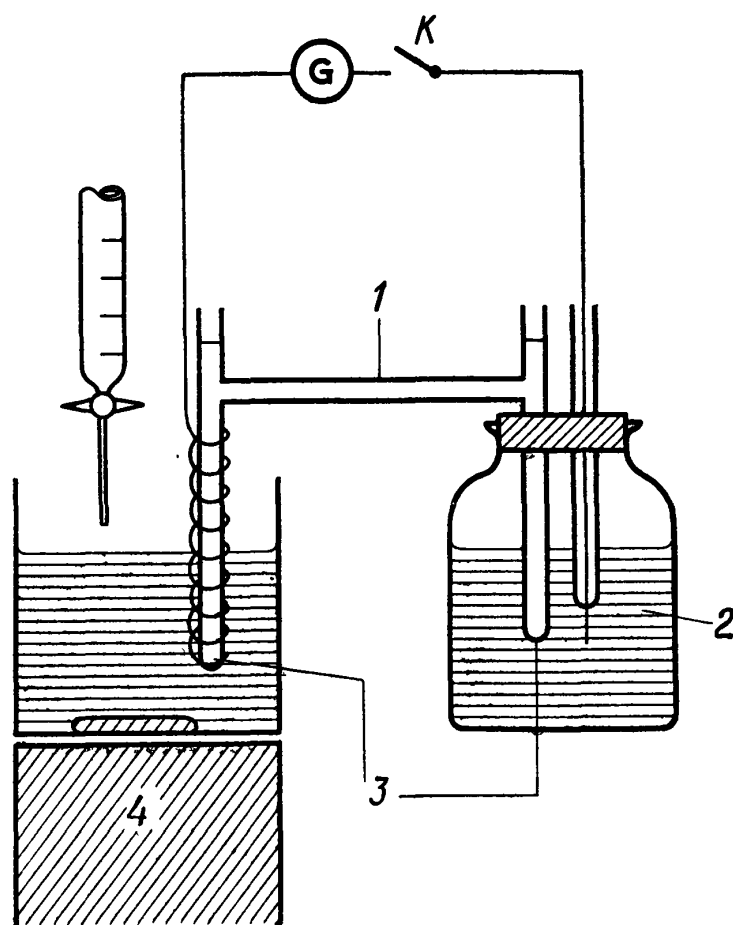


Рис. П.17. Прибор для проведения титрования по методу конечной точки.

1 — солевой мостик (K_2SO_4); 2 — индикаторный раствор; 3 — плотно свернутая фильтровальная бумага; 4 — магнитная мешалка.

так что $E(\text{элемент}) = \Delta E = 0$. Эту процедуру повторяют при дальнейшем добавлении раствора CD и строят график зависимости $\Delta E / \Delta V$ от добавленного объема титранта; максимум кривой соответствует конечной точке титрования.

3) В одном из методов, применяющихся в кислотно-основном, осадительном и окислительно-восстановительном титровании, электрод сравнения заменяют компенсационным электродом (рис. П.17), потенциал которого равен потенциалу индикаторного электрода в данном растворе в конечной точке титрования (этот потенциал определяют заранее). Электроды, обратимые по отношению к одному из ионов, соединяют через гальванометр и определяют конечную точку титрования по изменению полярности электрода. В начале титрования наблюдаются большие отклонения гальванометра, которые постепенно уменьшаются до нуля при приближении к конечной точке титрования и затем увеличиваются в противоположном направлении. Этот очень простой метод определения конечной точки, требующий лишь чувствительного гальванометра, идеален для рутинной работы.

См. также Амперометрическое титрование; Кондуктометрическое титрование; Термометрическое титрование [15] и [11, 14, 16, 21, 27, 28].

ПОТЕНЦИОСТАТ

Простая схема, используемая для электролиза при приблизительно постоянном потенциале, показана на рис. П.18. Здесь R — реостат с весьма низким сопротивлением, так что ток, протекающий через ячейку, чрезвычайно мал по сравнению с током, протекающим через реостат. При этих условиях разность потенциалов, приложенная к электродам A и C , не зависит от небольших изменений тока в процессе электролиза.

Потенциостат — это электронный прибор, автоматически контролирующий потенциал электрода и поддерживающий заранее заданную его величину. При этом необходим третий электрод в качестве электрода сравнения, находящегося в электролитической ячейке; разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом измеряется электронным вольтметром. Каждый раз, когда воз-

никает отклонение потенциала от заранее заданного нужного значения, потенциостат генерирует ток такого направления и величины, что отклонение потенциала от заданного очень быстро компенсируется.

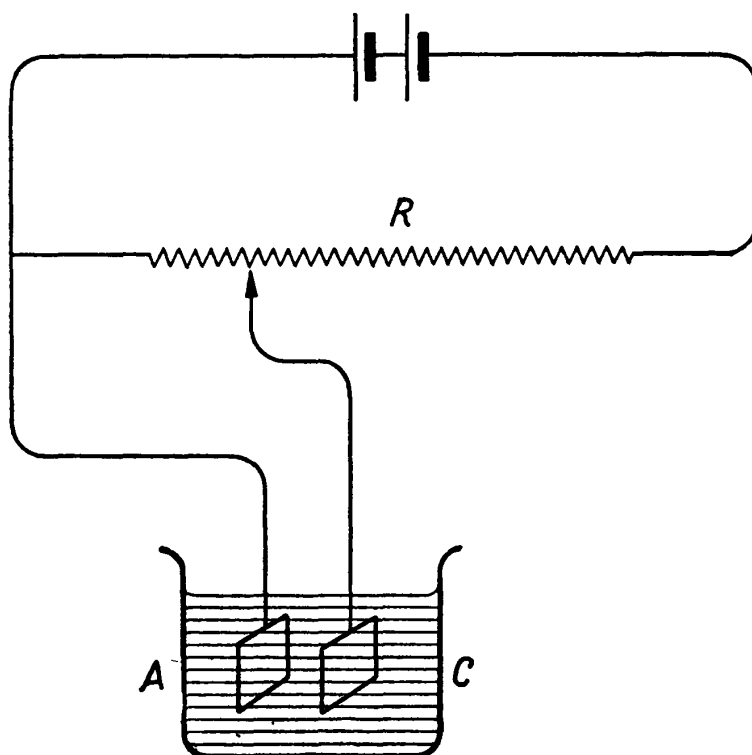


Рис. П.18. Принципиальная схема установки для электролиза при постоянном потенциале.

ПРАВИЛО ВАЛЬДЕНА

См. Мольная ионная электропроводность; Неводные растворы.

ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК

В любом электрохимическом процессе на электродах происходит потребление или образование ионов, и в результате их концентрация меняется, что приводит к возникновению *концентрационного перенапряжения* (см.). При изменении концентрации вблизи поверхности электрода возникает градиент концентрации, происходит диффузия электролита в обедненный ионами поверхностный слой (или от поверхностного слоя с большей концентрацией), сопровождаемая миграцией ионов, и таким образом создаются условия, в которых процесс электролиза может продолжаться (ср. *числа переноса*).

Представляет теоретический и исторический интерес разработанная Сэндом в 1901 г. ячейка, в которой перемешивание раствора за счет конвекции сведено до минимума и диффузия подчиняется законам Фика. Однако обычно всегда существуют факторы, вызывающие конвекцию или перемешивание раствора, что приводит к выравниванию концентрации вещества в объеме раствора. Было сделано предположение, что изменение концентрации ограничивается диффузионным слоем толщиной δ (в котором сохраняется постоянный градиент концентрации). Расчеты, основанные на этом предположении, дали для толщины слоя в неперемешиваемом растворе значение $\approx 0,5$ мм, уменьшающееся до 0,01 мм в сильно перемешиваемом растворе. Это предположение, как известно, не совсем точно, однако теоретические расчеты для случая вращающегося дискового электрода приводят к распределению концентраций, которое с хорошим приближением описывается градиентом концентрации постоянной величины (рис. П.19).

Когда через ячейку проходит постоянный ток, устанавливается стационарное состояние, при котором ионы

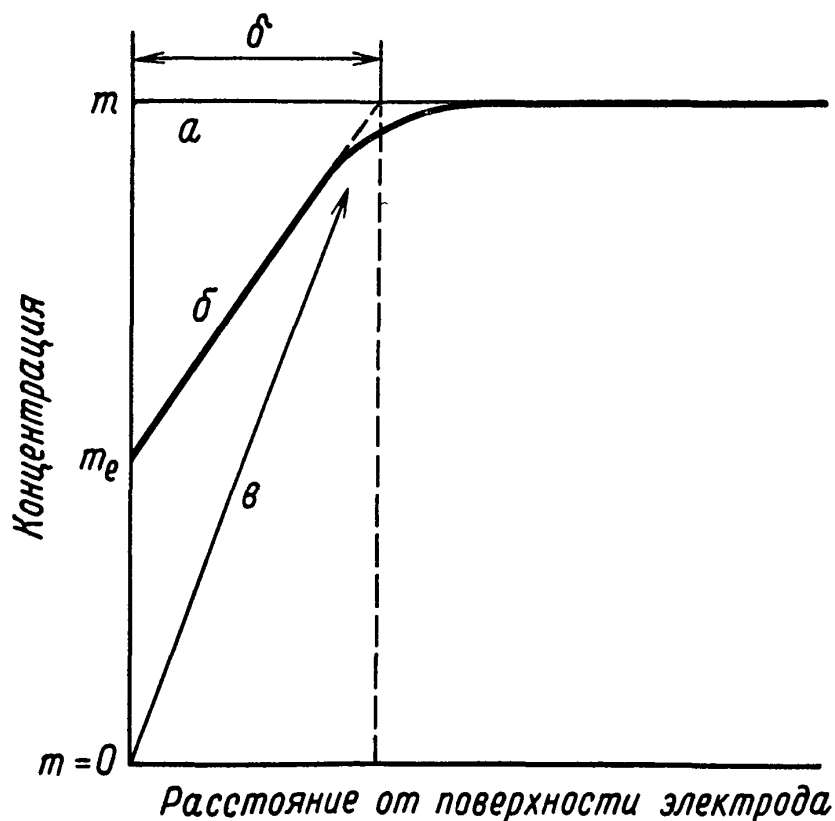


Рис. П.19. Распределение концентраций в приэлектродном пространстве; образование диффузионного слоя [δ — толщина двойного слоя, рассчитанная по уравнению (6)].

a — исходный раствор; b — теоретическая кривая для градиента концентрации; v — градиент концентрации при достижении плотности тока $i_{\text{макс}}$.

удаляются из приэлектродного пространства (например, осаждением на катоде) и точно такое же их количество достигает поверхности электрода путем диффузии (а также миграции под действием поля электродов). Если m_e — концентрация электролита у электродной поверхности и m — концентрация в глубине раствора, то количество ионов, доставляемых к поверхности путем диффузии, будет равно $D(m - m_e)/\delta$ моль \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$, где D — коэффициент диффузии разряжающейся частицы. Количество вещества, доставляемое путем миграции (в поле электрода), равно

$$t_{kj}/nF \text{ г-ион} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (1)$$

где t_k — число переноса катиона, j — плотность тока в А/см 2 , nF — число кулонов, переносимых 1 г-ионом (n — заряд частицы).

Объединив приведенные выше уравнения с учетом того, что убыль при разряде составляет j/nF г-ион \cdot см $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$, получим

$$j(1 - t_k)/nF = D(m - m_e)/\delta. \quad (2)$$

Те же соображения справедливы для процесса растворения анода:

$$j/nF = \begin{array}{l} \text{увеличение концен-} \\ \text{трации ионов за} \\ \text{счет растворения} \\ \text{анода} \end{array} = \begin{array}{l} t_{kj}/nF \\ \text{уменьшение кон-} \\ \text{центрации ионов} \\ \text{за счет миграции} \end{array} + \begin{array}{l} D(m_e - m)/\delta \\ \text{уменьшение кон-} \\ \text{центрации ионов} \\ \text{за счет диффузии} \end{array} \quad (3)$$

Электродный потенциал, соответствующий этому стационарному состоянию, связан (если пренебречь другими эффектами) с концентрационным перенапряжением зависимостью

$$\Delta E = (RT/nF) \ln(m/m_e). \quad (4)$$

Если теперь увеличить прилагаемую э. д. с., то достигается предельное значение тока; это происходит, когда m_e падает практически до нуля. Тогда уравнение (2) принимает вид

$$j_{\text{макс}}(1 - t_k)/nF = Dm/\delta. \quad (5)$$

В этих условиях диффузия не может доставлять большего количества вещества, и величина $j_{\text{макс}}$, предельная плот-

ность тока, является максимальной скоростью процесса*. Уравнение (4) показывает, что, как только t_e начинает приближаться к нулю, потенциал электрода быстро увеличивается и стремится к бесконечности. Необходимое для этого время (при постоянном токе) называется *переходным временем* (см.). В условиях эксперимента потенциал возрастает практически по вертикали, как показано на рис. П.20, пока не достигнет величины, при которой начинается какой-либо другой процесс, например разложение растворителя, что приводит к дальнейшему увеличению тока.

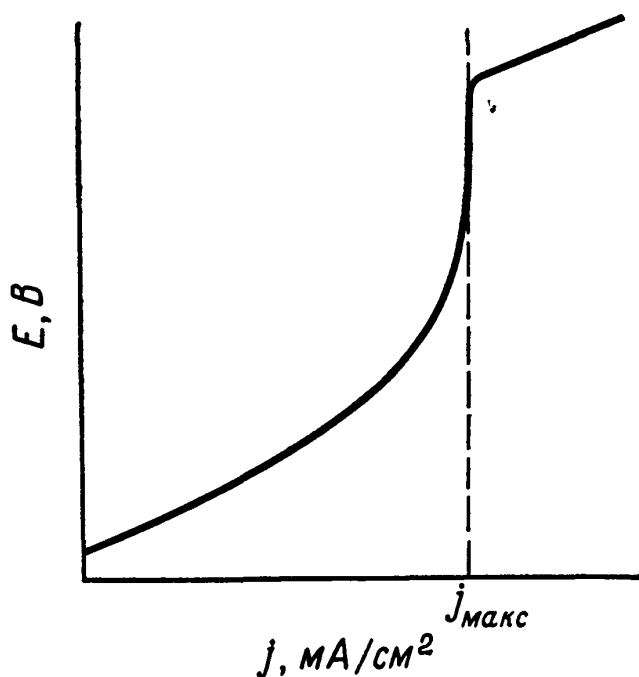


Рис. П.20. Зависимость потенциала — плотность тока при наличии концентрационного перенапряжения.

Из уравнения (5) видно, от каких факторов зависит $j_{\text{макс}}$. Скорость электролиза увеличивается при увеличении площади поверхности электрода (уменьшение j), повышении температуры (увеличение D), росте концентрации реагирующего вещества, увеличении t_k или при более эффективном перемешивании (уменьшение толщины реакционного слоя δ).

В некоторых случаях уравнение (5) необходимо модифицировать, например когда концентрация электроактив-

* Предельный ток может возникать и в тех случаях, когда лимитирующей стадией оказывается не диффузия, а какая-либо другая стадия электродного процесса. Например, если разряжающийся ион образуется в предшествующей химической реакции (диссоциация слабого электролита, комплекса и т. д.), скорость которой не зависит от потенциала электрода, имеет место предельный кинетический ток; если реакция протекает в объеме раствора, говорят об объемном кинетическом токе; если на поверхности электрода — о поверхностном кинетическом токе. При торможении электродного процесса адсорбирующимися продуктами может возникнуть предельный адсорбционный ток. — Прим. ред.

ных ионов относительно невелика, а концентрация *индифферентного (фонового) электролита* (см.) (который обеспечивает прохождение тока через раствор, но не участвует в реакции) заведомо превышает концентрацию электроактивных ионов. В этом случае миграционным членом в уравнении (1) можно пренебречь, и уравнение (2) принимает вид

$$j/nF = D(m - m_e)/\delta, \quad (6)$$

а уравнение (5) переходит в следующее:

$$j_{\text{макс}}/nF = Dm/\delta. \quad (7)$$

Последние уравнения приложимы также к таким процессам, как, например, катодное восстановление электрически нейтральных соединений, когда перенос молекул под действием поля электрода не играет роли.

Могут также иметь место случаи, когда превращающееся на электроде вещество доставляется не только путем диффузии, но и путем миграции. Если, например, анион восстанавливается на катоде, то в процесс удаления реагирующего иона из приэлектродного пространства будет вносить вклад также и миграция, и расчет в этом случае необходимо вести по уравнению, аналогичному уравнению (3):

увеличение концентрации ионов за счет диффузии =
 = уменьшение концентрации ионов за счет миграции +
 + уменьшение концентрации ионов за счет электролитической реакции.

И наконец, объединяя уравнение (2) с уравнением (5) или уравнение (6) с уравнением (7), можно получить другое удобное соотношение:

$$j/j_{\text{макс}} = (m - m_e)/m$$

или

$$m_e/m = (j_{\text{макс}} - j)/j_{\text{макс}}$$

ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

См. Коррозия.

Р

РАСПЛАВЫ СОЛЕЙ

Возможность использования расплавов солей в качестве электролитов впервые была исследована Фарадеем; в настоящее время они вызывают большой интерес исследователей как высокотемпературные растворители.

Величины удельной электропроводности расплавов труднее сравнивать между собой, чем величины удельных электропроводностей, полученные для водных растворов, ввиду того что температура и вязкость расплавов изменяются в широких пределах. Чтобы в какой-то степени преодолеть это затруднение, сравнивают электропроводность солей при температурах на 10 К выше их температуры плавления (так называемые «температуры соответствия»). Величины удельной электропроводности в расплавах типичных солей, таких, как хлориды щелочных металлов, при температуре плавления имеют тот же порядок, что и в водных растворах. Поэтому нет сомнения, что в расплавах они существуют главным образом в виде свободных ионов и являются своего рода новым типом растворителя, в котором силы межйонного взаимодействия достаточно велики. Однако данные для расплавов хлоридов щелочных металлов отличаются от данных, полученных для их водных растворов; в расплавах электропроводность наиболее высока для солей лития и уменьшается с увеличением кристаллографического радиуса катиона. Это соответствует предположению о том, что в отсутствие растворителя ион, лишенный оболочки, движется в соответствующем направлении при наложении электрического поля. Расплавы хлоридов щелочноземельных металлов также имеют высокую удельную электропроводность, но здесь порядок их расположения обратный: удельная электропроводность $MgCl_2$ вдвое меньше, чем $BaCl_2$, а $BeCl_2$ — очень слабый электролит. Этот эффект можно объяснить образованием ионных пар; если двигаться вправо по периодической таблице, то влияние увеличения валентности усиливается, так как усиливается тенденция к образованию ковалентных связей. Таким образом, элементы, которые (в виде хлоридов) об-

ладают хорошей проводимостью, расположены в левом нижнем углу таблицы, в то время как хлориды Al, Ti, Ta и W имеют плохую проводимость.

Числа переноса

В расплавленных солях числа переноса нельзя определить тем же путем, что и в обычных растворах. Рассмотрим, например, ячейку с электродами из серебра, в которой находится расплав нитрата серебра в качестве электролита. Если через ячейку проходит 1 фарадей электричества, то осаждается 1 г-экв серебра, и если доля t_k этого количества доставлена миграцией ионов серебра, то доля $(1 - t_k)$ доставлена движением AgNO_3 в направлении к катоду.

Соответствующие изменения происходят и на аноде, так что в целом градиент концентрации не возникает; ограничения, которые обычно вызывает стационарный растворитель, отсутствуют. Для измерения скорости движения расплава или эффектов, вызванных этим движением, применялись различные методы. Наилучшие результаты при определении величин подвижностей были получены из диффузионных экспериментов. Для того чтобы определить подвижность индивидуальных ионов, например в случае NaCl, измеряли самодиффузию каждого иона в отдельности с помощью меченых атомов ^{22}Na и ^{36}Cl . Из этих результатов, зная градиент концентрации, вычисляли подвижность в расчете на единицу градиента потенциала. При этом вводилась поправка, учитывающая эффект образования ионных пар, так как ионные пары вносят вклад именно в диффузию, а не в перенос электричества. Величину поправки находили по отклонению наблюдаемой удельной электропроводности солей от расчетных данных, полученных из диффузионных измерений.

В ряде случаев целесообразно применять расплавы смеси солей, так как смеси солей плавятся при более низкой температуре, чем индивидуальные соли. Для получения сравнительных результатов одну из солей используют в качестве главного компонента («растворитель»), а другую в меньших количествах. Смеси солей щелочных металлов имеют высокую удельную электропроводность, причем электропроводности компонентов приблизительно аддитивны,

Для случая, когда хлорид щелочного металла находится в смеси со слабо проводящим хлоридом, например хлоридом Zn, Cd или Al, показано, что последние присоединяют ионы хлора, образуя комплексный анион. Образование комплексных анионов наблюдается также в водных растворах. Образование комплексных ионов, подобных ионным парам, по видимому, обычное явление в ионных расплавах.

Металлы могут растворяться в расплавах солей и взаимодействовать, давая ионы металлов в неустойчивом валентном состоянии, что создает сложности при электролитическом получении металлов. Электропроводность таких растворов очень высока (ввиду избытка свободных электронов), и законы Фарадея неприменимы к подобным расплавам.

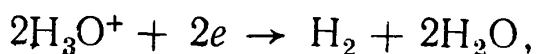
Использование расплавов солей в электрометаллургии (Al, Na и т. д.) хорошо известно. Смеси солей в виде расплавов также могут использоваться в высокотемпературных элементах для получения электроэнергии, где они позволяют получить высокую плотность тока при низком внутреннем сопротивлении.

См. также Specialist Periodical Reports, Electrochemistry, 3 (1972) (The Chemical Society, London).

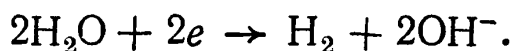
РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Так как электродные потенциалы отсчитывают по водородной шкале, то можно ожидать, что из кислых растворов будут осаждаться только металлы, имеющие положительный стандартный электродный потенциал; в присутствии других катионов, таких, как $Pb^{2+}(E^{\circ} = -0,126 \text{ В})$ или $Ni^{2+}(E^{\circ} = -0,25 \text{ В})$, в первую очередь будет разряжаться водород. Нарушения этого правила обусловлены высоким *активационным перенапряжением* (см.) водорода на многих металлах. Значения η , полученные при плотности тока 1 мА/см^2 , изменяются от 0,01 В на платинированной платине вплоть до величины больше 0,67 В на свинце и 1,04 В на ртути.

Водород разряжается из кислых растворов по суммарной реакции:



а из щелочных растворов по реакции



Кислые растворы наиболее изучены, и отдельные стадии, составляющие суммарный процесс разряда водорода, можно описать следующим образом:

1. Ионы водорода из объема раствора перемещаются к внешней плоскости *двойного электрического слоя* (см.).

2. Ионы водорода проходят через двойной слой, принимают электрон и дегидратируются, образуя атом водорода, который адсорбируется на поверхности электрода.

3. Образуются молекулы водорода; хотя процесс, очевидно, можно описать реакцией $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (а), протекающей на поверхности электрода, однако вероятен и другой механизм реакции — диффузия второго иона водорода к тому участку поверхности, на котором адсорбирован атом водорода: $\text{H} + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (б).

4. Молекулы водорода десорбируются.

5. Образующиеся пузырьки газообразного водорода удаляются из раствора.

Некоторые из этих реакций можно исключить из рассмотрения как второстепенные. Если стадия 1 становится скоростьюопределяющей в условиях эксперимента, то говорят о *концентрационном перенапряжении* (см.). Тогда стадия 4 будет несущественной, так как сразу же образуется молекулярный водород, который, как известно, легко десорбируется с поверхности электрода. На стадии 5 наблюдаются небольшие флуктуации потенциала в некоторых точках катода, так как удаляются пузырьки газа и образуются новые пузырьки, однако этот эффект не оказывает существенного влияния.

Наибольший интерес представляют выяснение механизма реакции 3 и вопрос о том, какая из реакций (а или б) скоростьюопределяющая. Показано, что на ртути, свинце и кадмии, т. е. на металлах с высоким перенапряжением водорода — скоростьюопределяющей стадией является замедленный разряд ионов водорода 3 (б). На других металлах, таких, например, как платина или родий, протон разряжается более быстро и стадия разряда не является медленной 3 (а). На металлах с промежуточным значением перенапряжения, например на никеле или золоте, протон

и тафелевский наклон будет в четыре раза меньше, чем в предыдущем случае.

Если имеет место процесс 3 (б), то предполагают, что водородные атомы достигают поверхности в результате разряда ионов и удаляются с нее или в результате ионизации или же путем взаимодействия с протоном. Скорости этих трех процессов можно записать так:

$$\text{скорость разряда} = k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] (1 - \theta) \exp(-\beta F\eta/RT), \quad (1)$$

$$\text{скорость ионизации} = k_2 \theta \exp[(1 - \beta) F\eta/RT], \quad (2)$$

$$\text{скорость взаимодействия} = k_3 \theta [\text{H}_3\text{O}^+] \exp(-\beta F\eta/RT). \quad (3)$$

По этому механизму протекает разряд ионов водорода на металлах, которые плохо катализируют реакцию $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$ и на которых плотность тока обмена имеет небольшую величину. Если сначала устанавливается достаточно высокая степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода $\text{H}_{\text{адс}}$, то H_2 образуется по реакции (3). Тогда в предположении, что для реакции (3) $\theta \approx 1$, получим уравнение, не отличающееся от того, которым описан выше первый из рассматриваемых здесь механизмов ($\alpha = 1/2$ и $b = 0,118$). Однако для металлов с более высокой плотностью тока обмена реакции (1) и (2) можно рассматривать как равновесные:

$$k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] (1 - \theta) \exp(-\beta F\eta/RT) = k_2 \theta \exp[(1 - \beta) F\eta/RT].$$

Для $(1 - \theta) \approx 1$ это дает

$$\theta = k_1 k_2^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+] \exp(-F\eta/RT),$$

и с учетом последней величины и реакции (3) получаем

$$j = F k_1 k_2^{-1} k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \exp[-(1 + \beta) F\eta/RT].$$

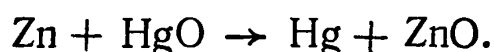
Если $\beta = 1/2$, то, согласно описываемому здесь механизму, получатся уже другие значения: $\alpha = 3/2$, $b = 0,039$, которые найдены для ряда металлов.

Выводы, сделанные на основании тафелевского наклона, можно дополнить другими данными. Предположение об адсорбции водорода на поверхности электрода было подтверждено опытами с быстрым изменением потенциала рабочего электрода до значения, при котором адсорби-

рованный водород способен ионизоваться. Для определения степени заполнения поверхности водородом измеряют площадь под кривой ток — время, в течение которого полностью удаляется адсорбционный слой. Ценную информацию можно получить из изотопных эффектов. Теоретические модели для переходных состояний, соответствующих различным скоростьопределяющим стадиям, дают набор коэффициентов разделения водород — тритий, с которыми можно сравнивать экспериментальные величины. См. также [4].

РТУТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Суммарная реакция сухого ртутного элемента:



Электролитом служит концентрированный раствор гидроксида калия, а ионы цинка, образующиеся при растворении цинкового анода, связываются в осадок гидроксида и оксида цинка. На катоде из спрессованной смеси оксида ртути(II) и графита протекает реакция



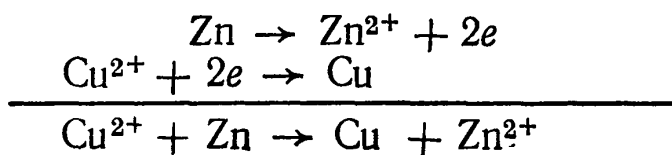
Электролит не расходуется в реакции, и поэтому для элемента требуется лишь небольшое его количество. Таким образом, соотношение емкость — объем элемента имеет высокое значение, что позволяет изготовить элемент очень малых размеров, применимый, например, в аппаратах для глухих и т. д. Элемент имеет и другие достоинства: стабильное напряжение (1,35 В), большие токи без ухудшения рабочих характеристик, большой срок хранения. В некоторых миниатюрных элементах вместо цинка в качестве анода используют кадмий.

РЯД ПОТЕНЦИАЛОВ

Ряд потенциалов (напряжений) — это классификация элементов по значениям стандартных электродных потенциалов (см. *электродный потенциал*). В электрохимическом ряду потенциалов металлы расположены в порядке их хими-

ческой активности от наиболее активных до наименее активных. Вообще говоря, нет необходимости ограничивать такой ряд металлами, и в него включают также электроположительные неметаллические элементы (см. табл. III в конце книги).

Ряд потенциалов первоначально был установлен путем определения химической активности металлов по их способности вытеснять друг друга из растворов солей. Например, пластина из чистого цинка, погруженная в раствор сульфата меди, вскоре покрывается осадком металлической меди, тогда как цинк переходит в раствор в виде ионов Zn^{2+} . Этот процесс фактически является окислительно-восстановительной реакцией с переносом электронов:



Точно так же медь вытесняет серебро из растворов его солей.

Чтобы установить ряд потенциалов с большей точностью и воспроизводимостью, лучше всего взять в качестве критерия более точное значение *электродного потенциала* (см.), или окислительно-восстановительного потенциала. Именно так был расширен первоначальный ряд потенциалов металлов, и в него были включены неметаллические элементы. Металлы, вытесняющие газообразный водород из разбавленных растворов кислот, в ряду потенциалов находятся выше водорода (они имеют отрицательный электродный потенциал), а металлы и неметаллические элементы, не вытесняющие водород из разбавленных растворов кислот, располагаются ниже водорода и имеют положительные электродные потенциалы.

С

СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

См. Аккумулятор.

СЕРЕБРЯНЫЙ КУЛОНОМЕТР

Для измерения количества электричества, протекающего в цепи, можно воспользоваться реакцией осаждения металлического серебра на инертном катоде или реакцией

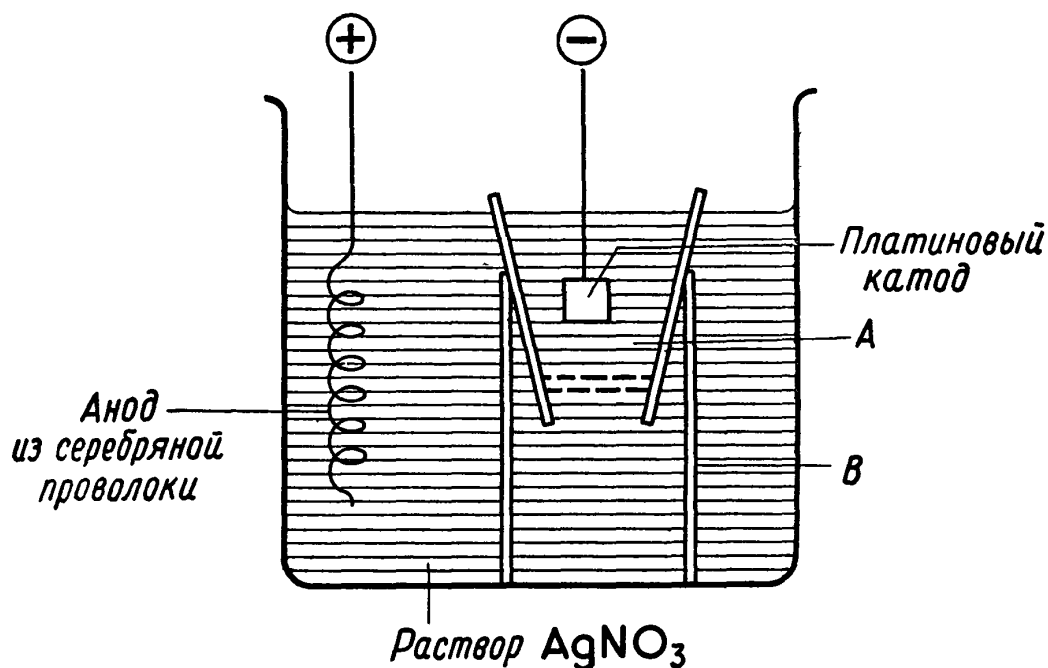


Рис. С. 1. Серебряный кулонометр.

растворения серебряного анода. В серебряном кулонометре обычного типа используется реакция осаждения металлического серебра на инертном катоде (рис. С. 1). Этот кулонометр состоит из стеклянного пористого тигля А с пористостью № 3, который опирается на стеклянную рамку В так, что раствор свободно проходит через пористый диск. Катод сделан из платиновой фольги (поверхность 1 см^2), к которой припаяна платиновая проволочка, анод представляет собой спираль из толстой серебряной проволоки. Перед проведением эксперимента электроды и тигель очищают и промывают. Катод и тигель высушивают в термостате при температуре 150°C до постоянного веса. Затем электроды соединяют через внешнюю цепь и наполняют лабораторный стакан 15 %-ным раствором нитрата серебра (нитрат серебра должен быть перекристаллизованным и не содержать примесей органических веществ). Через раствор пропускают ток, плотность которого не должна превышать 10 мА/см^2 (в расчете на площадь катодной поверхности). Серебро осаждается на катоде, а небольшие час-

тицы серебра, осыпающиеся с катода, собираются в тигле. После выключения тока платиновый катод отсоединяют и оставляют в тигле. Тигель с электродом вынимают из стакана, промывают и высушивают до постоянного веса. Точность этого метода зависит от тщательности выполнения всех операций и точности взвешивания (при прохождении одного кулона электричества осаждается 0,001118 г серебра).

Хотя описанный выше кулонометр дает очень точные результаты, не исключена возможность окклюзии воды или нитратов осадком серебра. По этой причине в последних определениях *числа Фарадея* (см.) предпочтение было отдано реакции растворения серебра.

СЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Серебряный электрод, обратимый по отношению к иону Ag^+ в растворе, имеет *электродный потенциал* (см.), величина которого дается уравнением

$$E(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+).$$

Его стандартный электродный потенциал: $E^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0,7991 \text{ В}$.

Для получения воспроизводимых результатов поверхность электрода, обычно из серебряной проволоки, покрывают свежесажженным слоем серебра; для этого пропускают ток через раствор $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (свежеприготовленный из AgNO_3 и KCN).

См. также [11, 14, 16].

СЛОЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

См. Двойной электрический слой.

СЛОЙ ГУИ

См. Двойной электрический слой.

СОЛЕВОЙ МОСТИК

Солевой мостик обеспечивает контакт между электродом сравнения и исследуемым раствором или соединяет два раствора таким образом, чтобы свести до минимума *диффузионный потенциал* (см.). Он представляет собой перевернутую U-образную трубку, оба конца которой закрыты полупроницаемыми пробками из пористого стекла или туго свернутой фильтровальной бумагой или асбестом. Трубки заполняют требуемым раствором и хранят солевой мостик в сосуде с тем же раствором (ответвлениями вниз). Приготовленные таким образом солевые мостики имеют преимущества перед мостиками, изготовленными из агар-агара, так как их свойства не меняются во времени и они не подвержены синерезису или усадке геля. Однако в тех случаях, когда желают свести до минимума загрязнение исследуемого раствора раствором в солевом мостике, следует использовать агар-агаровый мостик.

Солевой мостик на основе насыщенного раствора хлористого калия и агар-агара готовят следующим способом. К 100 см³ насыщенного при 100°C (на водяной бане) раствора хлористого калия добавляют небольшими порциями 3—5 г порошкообразного агара, следя за тем, чтобы раствор не вспенивался и не вскипал. Раствор выдерживают при 100°C до тех пор, пока весь агар не перейдет в раствор, и тогда добавляют 10—15 г твердого хлористого калия, чтобы создать избыток твердой фазы.

Агаровый мостик можно приготовить и другим способом: растворяют 3—5 г порошкообразного агара в 100 см³ раствора нитрата калия или аммония (2 моль/дм³). Такой солевой мостик обычно применяют для того, чтобы свести к минимуму диффузионный потенциал. Его используют с растворами галогенидов во время титрования нитратом серебра.

СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В качестве стандартов Гринэл Джонс и Брэдшоу [J. Amer. Chem. Soc., 55, 1780 (1933)] предложили водные растворы KCl определенных концентраций. При этом за основу бе-

рется электропроводность чистой ртути, выраженная в величинах «международного» ома. Готовят серию растворов KCl следующих концентраций:

а) 71,1352 г KCl на 1000 г раствора (1 D); (1 демаль = = 1 г-экв/дм³ раствора);

б) 7,41913 г KCl на 1000 г раствора (0,1 D);

в) 0,745263 г KCl на 1000 г раствора (0,01 D); значения электропроводности этих растворов приведены в табл. С.1.

Таблица С.1

Электропроводность растворов KCl, используемых
в качестве стандартов

Раствор	Концентрация	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ , при температурах		
		0°C	18°C	25°C
а	1,0 D	0,06517 ₆	0,09783 ₈	0,11134 ₂
б	0,1 D	0,007137 ₉	0,011166 ₇	0,012856 ₀
в	0,01D	0,0007736 ₄	0,0012205 ₂	0,0014087 ₇

Приведенные выше весовые величины скорректированы относительно веса в вакууме; кроме того, в полученные данные по электропроводности необходимо ввести *поправку на электропроводность растворителя* (см.). Хлористый калий, применяемый для этих измерений, несколько раз перекристаллизовывают и затем нагревают до плавления в платиновой чашке; должна быть сделана проба на щелочность с фенолфталеином.

Следует отметить, что даже раствор (в) может иметь слишком большую электропроводность и быть непригодным для определения электропроводности очень разбавленных растворов. В этом случае калибровка основывается на интерполяции очень точных измерений Шидловского на более разбавленные водные растворы KCl при 25°C вплоть до концентрации $c=0,001$ моль/дм³; результаты выражаются уравнением

$$\kappa = 0,14992c - 0,09467c^{3/2}.$$

См. также [26].

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

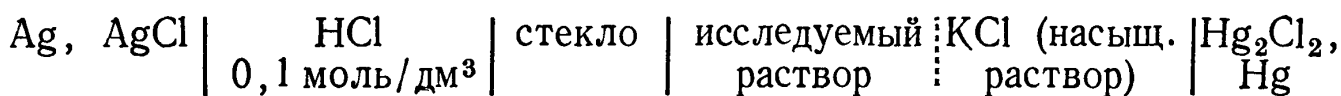
См. Электродный потенциал.

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

См. Элемент Кларка; Элемент Вестона.

СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Электродвижущая сила элемента



←стеклянный электрод→

зависит от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе. Стеклянный электрод можно поэтому использовать для определения pH (см.); потенциал такого электрода выражается уравнением

$$E_C = E'_C + \frac{RT}{F} \ln a (\text{H}_3\text{O}^+).$$

Современный стеклянный электрод представляет собой шарик из специального стекла (72% SiO_2 , 8% CaO , 20% Na_2O), припаянный к обычной стеклянной трубке (рис. С.2). В шарик налит раствор HCl (0,1 моль/дм³), в который погружен хлорсеребряный электрод. Перед работой шарик следует выдержать в солянокислом растворе (0,1 моль/дм³) в течение 24 ч. Стеклянные электроды обычно не рекомендуется использовать в растворах с $pH > 11$, однако электроды из специального стекла пригодны для работы в интервале pH 9—14. Стеклянные электроды не следует вытирать или хранить в сухом виде; рекомендуется хранить их в дистиллированной воде.

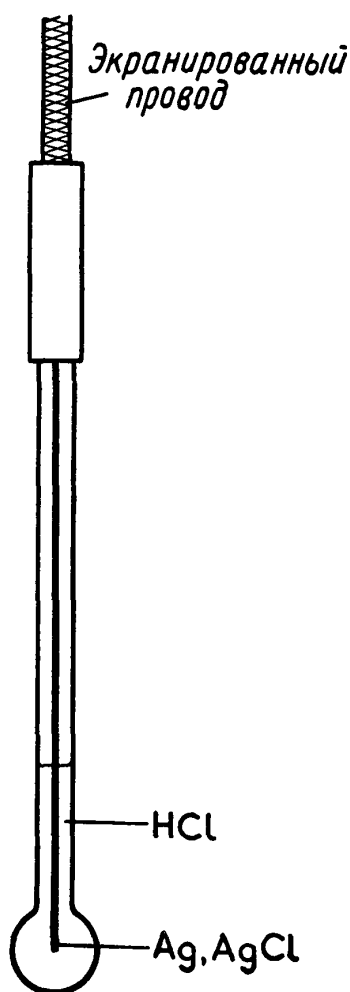


Рис. С.2. Стеклянный электрод.

Стеклянный электрод сопротивлени-

ем 10^7 — 10^8 Ом не пригоден для простых потенциометрических схем, для этого необходим ламповый или транзисторный рН-метр (см.). Перед работой стеклянный электрод и электрод сравнения должны быть откалиброваны с помощью растворов с известным рН (табл. V в конце книги), чтобы исключить потенциал асимметрии в стекле.

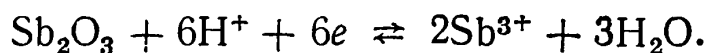
Точность определения составляет $\pm 0,05$ рН (в области рН 2—10) и даже более при особо тщательной работе. Равновесие в любом растворе устанавливается очень быстро. На точность определения не влияет присутствие газов, а также окисляющих, восстанавливающих или отравляющих (в общепринятом смысле) агентов. Кроме того, не возникает сколько-нибудь заметных солевых ошибок или ошибок, связанных с наличием белков. Измерения рН можно проводить не только в растворах, но также в эмульсиях и пастах и, кроме того, микрообъемах исследуемых веществ ($0,02$ см³). При аккуратном обращении с электродами и хранении их в дистиллированной воде они не изменяют своих свойств со временем.

Поскольку стеклянные электроды имеют высокое электрическое сопротивление, при работе с ними необходим ламповый или транзисторный потенциометр. Так как электрод обладает некоторым потенциалом асимметрии, следует проводить его регулярную калибровку. Кроме того, стеклянный электрод чувствителен к предварительной обработке и после нее должен быть хорошо промыт. После работы со щелочными растворами рекомендуется промывать его разбавленной кислотой и водой; все провода, ведущие к рН-метру, должны быть экранированы, а прибор заземлен.

См. также [3, 11, 14].

СУРЬМЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Сурьмяный электрод представляет собой электрод из чистой металлической сурьмы, погруженный в раствор электролита. На его поверхности образуется пленка окиси сурьмы, которая находится в равновесии с ионами сурьмы в растворе:



Потенциал сурьмяного электрода дается уравнением

$$E(\text{Sb}^{3+}, \text{Sb}) = E' + (RT/F) \ln a(\text{H}^+),$$

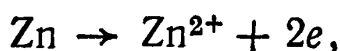
где E' — константа, определяемая экспериментально для каждого отдельного электрода. В сочетании с каломельным электродом и потенциометром этот электрод используется для измерения рН раствора.

Сурьмяный электрод стабилен и может быть использован для определения рН раствора в интервале 4—12 с точностью $\pm 0,2$ единицы рН. Он не загрязняет исследуемую жидкость и, поскольку имеет низкое сопротивление, может употребляться с линейным потенциометром. Однако сурьмяный электрод не пригоден при наличии растворенного кислорода, окислителей, сероводорода и ионов тяжелых металлов, а также в сильноокислых или сильнощелочных растворах. Кривая E/pH зависит от природы и концентрации веществ, присутствующих в исследуемом растворе. Электрод очень чувствителен к изменениям температуры.

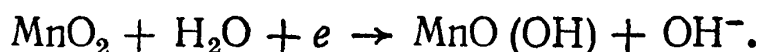
См. также Электрод; [14, 16].

СУХОЙ ЭЛЕМЕНТ

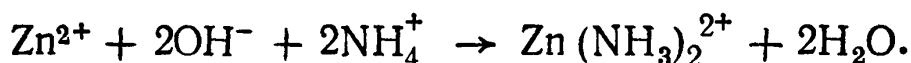
В большинстве случаев сухие элементы устроены по принципу элемента Лекланше, который представляет собой сосуд с раствором хлористого аммония с погруженным в него анодом в виде цинкового стержня. Катодом служит угольный стержень в пористой оболочке, помещенный в порошковую смесь двуокиси марганца и угля. На аноде протекает реакция



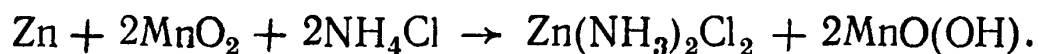
а на катоде — реакция



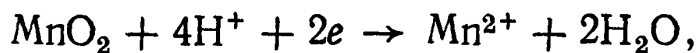
Ионы цинка взаимодействуют со щелочным раствором хлористого аммония, при этом выкристаллизовывается аммиакат цинка:



Поэтому суммарную реакцию в элементе можно представить в виде



Катодная реакция может протекать в несколько стадий: первичная электрохимическая стадия



за которой следуют химические стадии, приводящие к реакции

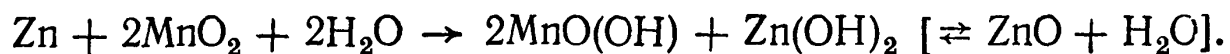


В обычном сухом элементе в качестве электролита используется концентрированный раствор хлористого аммония, содержащий некоторое количество хлористого цинка и небольшое количество хлорной ртути. На поверхности цинкового анода хлорная ртуть восстанавливается до металлической ртути, которая уменьшает скорость *коррозии* (см.) и увеличивает срок хранения элемента. Обычно элемент делают в виде цинкового контейнера (действующего как анод), который помещен в смесь электролита, доведенную до желеобразного состояния путем добавления крахмала или муки. Внутри контейнера содержится смесь MnO_2 —С, окружающая центральный угольный стержень. Последний снабжен металлическим колпачком, играющим роль положительного контакта, и сверху элемент герметизируется битумом.

В других элементах такой же конструкции вместо цинка используется магний, а в качестве электролита — бромид магния. Обратимый потенциал магния на 1,5 В более отрицателен, чем потенциал цинка, но в водной среде устанавливается смешанный потенциал; поэтому элемент на основе магния дает около 1,9 В по сравнению с 1,6 В у элемента Лекланше.

Марганцовые элементы со щелочным электролитом имеют более низкое внутреннее сопротивление и обладают лучшими рабочими характеристиками, чем обычный сухой элемент, но стоят дороже. В качестве электролита в них используется раствор гидроксида натрия. В этом элементе протекают такие же первичные электродные реакции, как и в обычном сухом элементе, но взаимодействие ионов

цинка с гидроксильными ионами приводит к осаждению гидроокиси и окиси цинка; поэтому суммарную реакцию можно записать в виде



См. также Первичный элемент; [21, 23].

Т

ТЕОРИЯ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ БЬЕРРУМА

Поскольку уравнение Дебая—Хюккеля [15] выведено на основе некоторых упрощающих предположений, оно не полностью учитывает эффекты взаимного притяжения ионов малого диаметра при малых расстояниях между ними. Чтобы исправить это, Бьеррум рассчитал вероятность нахождения противоположно заряженного иона на заданных расстояниях от центрального иона. Эта вероятность велика при очень малых расстояниях, когда электростатическое притяжение велико, затем оно проходит через пологий минимум и вновь возрастает с увеличением рассматриваемых объемов раствора. Минимум соответствует расстоянию q , равному $z_A z_B e^2/2kT$. Для воды при 298 К это расстояние $q = 3,5 z_A z_B \cdot 10^{-10}$ м. Бьеррум высказал предположение, что пару ионов, удаленных друг от друга на расстояние меньшее, чем указанное выше, следует рассматривать как незаряженную ионную пару (см.), находящуюся в равновесии со свободными ионами (последние, будучи разделены расстоянием большим, чем соответствующее минимуму, должны полностью подчиняться уравнениям Дебая—Хюккеля и Онзагера). Долю ионных пар $(1-\alpha)$ находят путем интегрирования от a (расстояние максимального сближения ионов, или средний ионный радиус) до q . Зная $(1-\alpha)$, определяют константу ассоциации, которая является величиной, обратной константе диссоциации:

$$K_D = \gamma_A \gamma_B \alpha^2 m / (1 - \alpha),$$

где γ_A и γ_B — коэффициенты активности ионов, вычисленные по уравнению Дебая—Хюккеля, причем коэффициент

активности незаряженных частиц принимается равным единице. Таким образом, в теории Бьеррума используется представление о короткодействующих электростатических силах в рамках представлений о равновесной диссоциации.

См. также [26].

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АРРЕНИУСА

В 1882 г. Аррениус первым выдвинул гипотезу, что электролит, растворенный в воде, частично или полностью диссоциирует на ионы. Теория Аррениуса вскоре была подтверждена результатами исследований коллигативных (т. е. зависящих от числа частиц) свойств разбавленных растворов, проведенных Вант-Гоффом. В этих исследованиях было найдено, что такие соли, как NaCl и CaCl₂, влияют на упругость пара и другие свойства растворителя соответственно почти в два и три раза сильнее, чем обычные (недиссоциированные) растворенные вещества.

Таким образом, предполагается, что электролит SA существует в растворе частично (доля α) в виде свободных ионов S⁺ и A⁻, находящихся в равновесии с недиссоциированными молекулами SA (их доля 1— α). При бесконечном разбавлении диссоциация должна быть полной (следствие закона действия масс), и поэтому Аррениус предложил определять α из соотношения

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^{\infty}.$$

Зная α , можно вычислить константу диссоциации электролита по данным измерения электропроводности:

$$K_{SA} = \frac{[S^+][A^-]}{[SA]} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha) c} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^{\infty} (\Lambda^{\infty} - \Lambda)}.$$

Это уравнение часто называют законом разведения Оствальда. Оно основано на следующих допущениях: 1) ионные электропроводности постоянны и не зависят от концентрации; 2) ионы в разбавленном растворе ведут себя как идеальные растворенные вещества. Оба эти допущения оказались ошибочными и в конце концов были исправлены

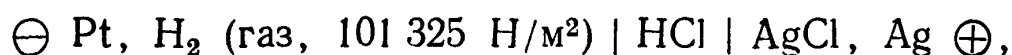
в теории межионного взаимодействия Дебая—Хюккеля и в уравнении электропроводности Онзагера (см. *электропроводность водных растворов; уравнения электропроводности*).

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

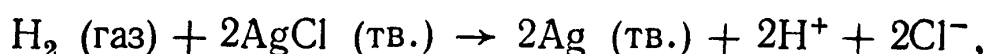
Если предположить, что *обратимый гальванический элемент* (см.), имеющий э. д. с., равную E , приводит в действие абсолютно обратимый двигатель, преобразующий без потерь всю электрическую энергию в механическую, то n фарадеям электричества, прошедшим через элемент и двигатель, будет соответствовать работа, равная nFE джоулям. Это — максимальная работа электрической цепи (за исключением работы, связанной с изменением объема), которую можно получить в результате протекания реакции в элементе, следовательно,

$$w' = -\Delta G = nFE.$$

Тогда для элемента



в котором протекает реакция



при прохождении 2 фарадей величина э. д. с. будет составлять $E(298 \text{ К}) = 0,2224 \text{ В}$. Отсюда

$$\Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 0,2224 = -42917,4 \text{ Дж.}$$

Если измерить E при двух или более температурах, то можно рассчитать $(\partial E/\partial T)_p$, а затем по *уравнению Гиббса—Гельмгольца* [15] можно вычислить ΔH :

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -nF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right].$$

ΔH — изменение *энтальпии* [15] реакции — можно определить из измерений э. д. с. более точно, чем методом прямой калориметрии. Однако это осуществимо только для реакций, протекающих в обратимом гальваническом

элементе. ΔS можно получить из тех же данных; величину

$$nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p = T \Delta S$$

иногда называют «обратимо поглощаемой теплотой». Если $(\partial E / \partial T)$ имеет положительное (отрицательное) значение, то в работающем элементе поглощается теплота (выделяется), а получаемая электрическая энергия больше (меньше), чем уменьшение энтальпии. Для специального случая, когда $(\partial E / \partial T) = 0$, $\Delta H = \Delta G$. Этому условию наиболее близко удовлетворяет элемент Даниэля (см.).

См. также [1, 7, 11, 16].

ТОК ОБМЕНА

Если построить график зависимости *активационного перенапряжения* (см.) рабочего электрода от логарифма плотности тока, то при сравнительно высоких перенапряжениях получится прямая линия (рис. Т.1). При низких перенапряжениях будут наблюдаться отклонения от прямой, поскольку при $\eta = 0$ плотность тока j должна равняться нулю, а ее логарифм — минус бесконечности. При равновесном потенциале противоположные процессы ионизации и разряда протекают с одинаковой скоростью; если обозначить плотность катодного тока через \vec{j} , а анодного — через \overleftarrow{j} , то $\vec{j} = \overleftarrow{j}$ при обратимом потенциале и измеряемая плотность тока $j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = 0$. Если потенциал

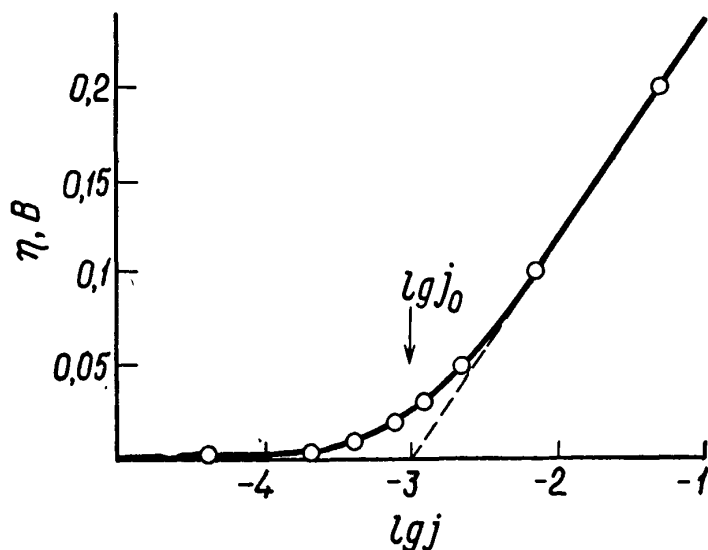


Рис. Т.1. Тафелевская кривая для электродного процесса при 25°C , $i_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ и $\alpha = 0,5$.

электрода сделать несколько более отрицательным, то \vec{j} увеличится, величина \overleftarrow{j} уменьшится, но еще будет конечной и измеряемая плотность тока будет равна разности $\vec{j} - \overleftarrow{j}$, отличающейся от нуля. При еще больших перенапряжениях величина \overleftarrow{j} станет пренебрежимо малой, так что в области, где выполняется уравнение Тафеля, $j = \vec{j}$. Предположим теперь (для чего имеются теоретические основания), что \vec{j} , а равно и \overleftarrow{j} всюду подчиняются уравнению Тафеля, а изгиб кривой измеряемой плотности тока при низких перенапряжениях обусловлен только протеканием обеих упомянутых противоположных реакций. Тогда прямолинейная экстраполяция кривой Тафеля будет давать значения $\lg \vec{j}$ при низких перенапряжениях и значение j_0 , соответствующее значению $\eta = 0$, будет представлять собой значение \vec{j} при равновесии. Оно также должно равняться \overleftarrow{j}_0 , и поэтому величину $j_0 = \vec{j}_0 = \overleftarrow{j}_0$ называют плотностью тока обмена. Эта величина относится к определенному процессу при определенной концентрации.

На рис. Т.2 данные рис. Т.1

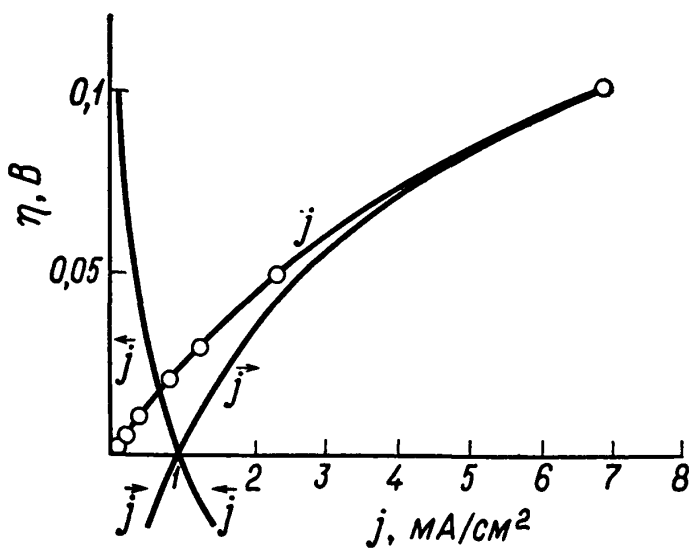


Рис. Т.2. Поляризационная кривая. Величина j — измеряемая плотность тока, величины \vec{j} и \overleftarrow{j} — плотности катодного и анодного токов.

представлены в виде графика зависимости η от j и проведены кривые \vec{j} и \overleftarrow{j} , рассчитанные в предположении, что $\alpha = 0,5$ для обеих реакций. Эти две кривые пересекаются при $\eta = 0$, $\vec{j} = \overleftarrow{j}_0$, а при всех других значениях η экспериментально измеряемая плотность тока дается разностью $\vec{j} - \overleftarrow{j}$.

На рис. Т.3 показан еще один принятый способ представления зависимости $\eta - j$. Здесь по-

тенциал откладывается по оси абсцисс, а плотность тока — по оси ординат, причем электронный ток с катода принято считать отрицательным током. Например, если рассматривать электродный процесс $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$, то кривая в левом нижнем квадранте относится к разряду ионов

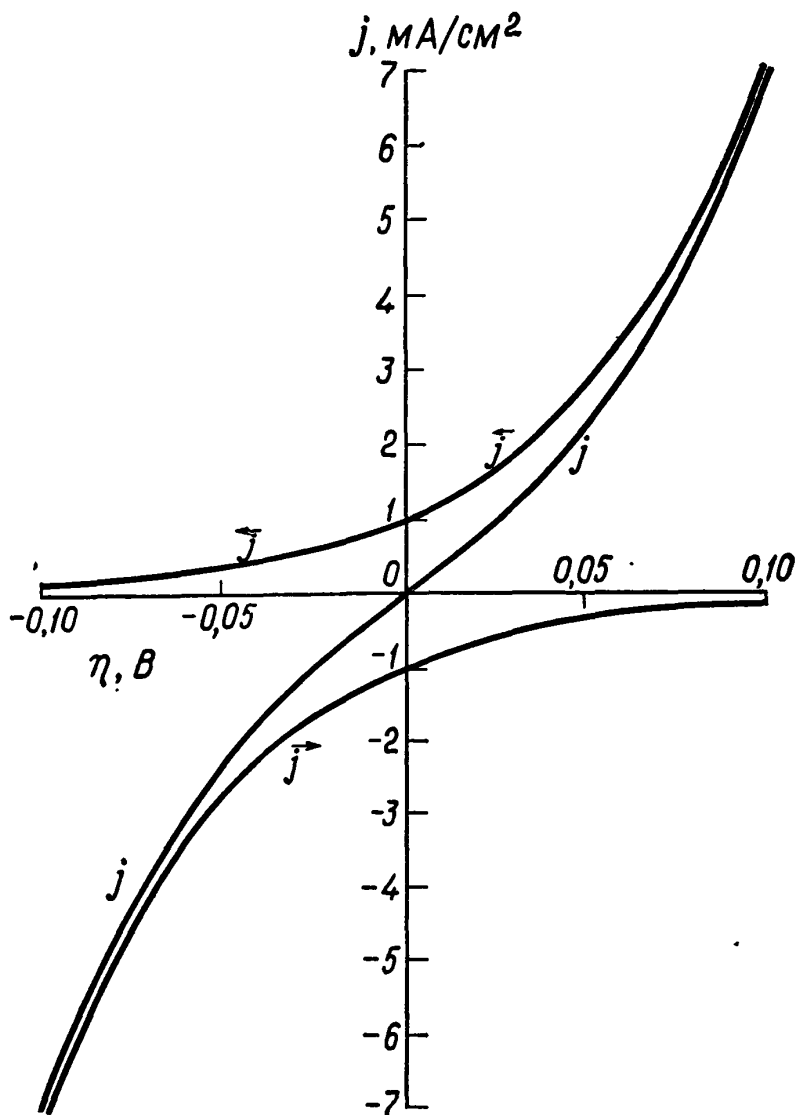


Рис. Т.3. Поляризационная кривая, соответствующая данным рис. Т.1.

серебра, а кривая в верхнем правом квадранте дает скорость растворения серебра на серебряном электроде при положительном потенциале на нем, превышающем E° .

Реакции, подобные только что рассмотренной, характеризуются довольно высокими плотностями тока обмена и свободно проходят при низких перенапряжениях. Для других же электродных процессов значения j_0 на несколько порядков меньше. Это медленные реакции, в которых имеется какая-то стадия с высокой энергией активации, и в этом случае для получения заметных токов нужны вы-

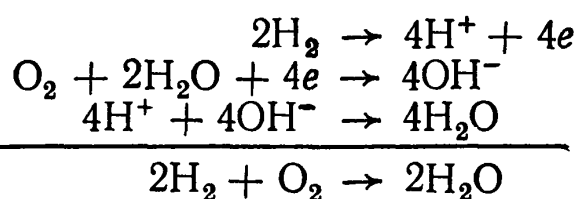
сокие перенапряжения. Таким образом, величина j_0 является характеристикой легкости протекания электродной реакции.

Относительно теоретической интерпретации зависимости η — j см. *механизмы электродных реакций*.

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Под топливным элементом несколько ограниченно понимают элемент, в котором химическая энергия преобразуется непосредственно в электрическую за счет электрохимического окисления обычного топлива. Но, вообще говоря, это понятие охватывает любой элемент, в который непрерывно подаются реагенты и из которого непрерывно отводятся продукты реакции, так что он может давать электроэнергию неопределенно долго. Основным преимуществом топливного элемента перед другими источниками тока является, конечно, высокий к. п. д., которого в принципе можно достичь, преобразуя в доступную электрическую энергию изменение свободной энергии реакции. На практике для достижения высокого к. п. д. нужно, чтобы были низкими внутреннее сопротивление элемента и *перенапряжение* (см.) у каждого из электродов.

В настоящее время лучше всего разработан водородно-кислородный топливный элемент. Теоретически при сгорании водорода в кислороде в соответствии с реакцией



можно получить напряжение, равное 1,23 В. С применением хороших катализаторов за счет такой реакции, проводимой при обычных температурах, можно получить плотности тока от 100 до 150 мА/см² при напряжении $\sim 0,75$ В. Элементы же, работающие при температурах 370—470 К, например элемент Бэкона, могут давать 500—1000 мА/см² при том же напряжении и с более дешевыми катализаторами.

Главная задача при разработке топливных элементов — обеспечить достаточно быстрое протекание электродных

реакций при низких перенапряжениях. Эта задача частично решается применением электродных поверхностей, обладающих высокой каталитической активностью в данной реакции. В частности, реакция с участием кислорода характеризуется низкой плотностью тока обмена и обычно протекает очень медленно; поэтому много усилий было направлено и сейчас направляется на изыскание эффективных катализаторов. Другая задача — как можно быстрее подводить газы-реагенты к границе электрод — электролит, чтобы поддерживать достаточно большие токи. Для этого электроды делают в виде тонких листов пористого материала (металла, угля или металлизированного пластика) и подбирают давление газа и размеры пор так, чтобы внутри пор существовала граница газ — жидкость. Тогда внутри каждой поры имеется участок поверхности, покрытый очень тонкой пленкой жидкости, через которую реагент легко может пройти к активной поверхности.

В качестве электролита обычно берется концентрированный раствор сильной кислоты или щелочи, что позволяет увеличить проводимость и уменьшить *концентрационное перенапряжение* (см.). Лучше всего подходит гидроокись калия, поскольку она менее агрессивна, нежели крепкие кислоты, но ее не всегда можно использовать, так как она реагирует с углекислым газом. Если ее применить в водородно-воздушном элементе, то воздух придется очищать. Гидроокись калия непригодна для топливных элементов, рассчитанных на углеводородное топливо, поскольку CO_2 будет одним из продуктов реакции в элементе. Другие возможные электролиты — концентрированная серная кислота (пригодная только при не очень высоких температурах) и фосфорная кислота.

Толщина слоя электролита может составлять всего лишь 1 мм. В топливных элементах, применявшихся на космическом корабле «Джемини», электролит был заменен ионообменной мембраной. Она служит проводящей средой между электродами и в то же время обеспечивает механическую прочность устройства. Кроме того, такой элемент служит источником питьевой воды, поскольку воду, образующуюся в результате реакции в элементе, можно собирать в чистом виде (0,5 л воды на 1 кВт·ч).

Как уже указывалось, батареи топливных элементов

выполняют в виде плоских, слоистых конструкций; отдельный элемент такой батареи (его толщина не превышает 1 см) схематически изображен на рис. Т.4. Для низкотемпературных элементов необходим самый эффективный катализатор — платина, а на кислородном электроде можно использовать серебро. Чтобы снизить стоимость элемента, платиновое покрытие предусматривают только в области непосредственного контакта между газом и жидкостью. В среднетемпературных элементах, таких, как элемент Бэкона, который работает приблизительно при 470 К, катализатором на водородном электроде служит никель, а на кислородном — окись никеля (на основе пористого никеля).

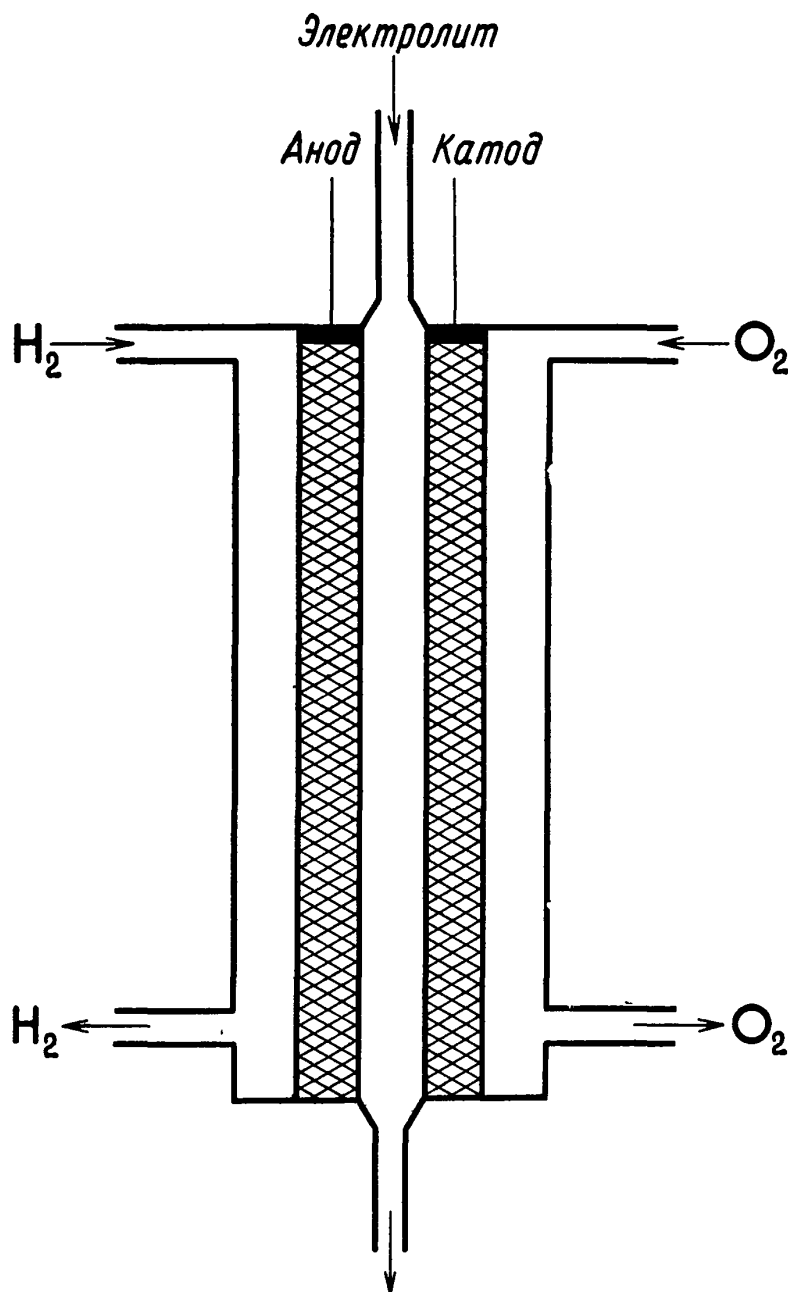
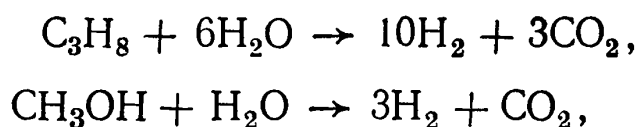


Рис. Т.4. Схема водородно-кислородного топливного элемента

В состав вспомогательного оборудования для такого элемента входят насосы для подачи газов-реагентов, конденсатор для удаления образующейся воды из газовых потоков и нагреватель для обеспечения начальной температуры (в работающем элементе нужная температура поддерживается за счет выделяющегося в нем тепла). Важное практическое значение имеет также вопрос об источнике водорода. Электролитический водород не может идти в расчет; исключением могут быть лишь электроаккумуляторные системы, а также те случаи, в которых расходы незначительны. Водород можно получать *in situ*, действуя паром на какое-нибудь дешевое жидкое топливо, согласно таким реакциям, как

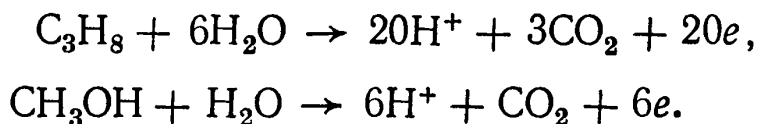


или путем катализированного термического разложения жидкого аммиака:



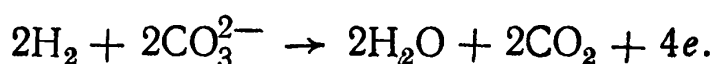
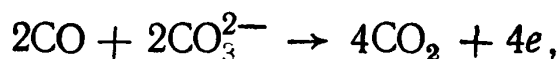
Второй способ имеет то преимущество, что азот безвреден, тогда как CO_2 , возможно, пришлось бы удалять.

Очевидно, было бы гораздо выгоднее использовать органическое топливо непосредственно в самом элементе и обходиться без упомянутых вспомогательных реакций. Метанол и пропан должны реагировать на аноде:

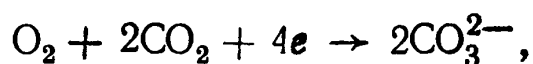


К сожалению, эти реакции медленные и требуют дорогостоящих катализаторов и повышенных температур. Кроме того, пришлось бы работать с кислым электролитом, поскольку одним из продуктов реакций является CO_2 , а также принимать меры по предотвращению образования промежуточных продуктов, например формальдегида, отравляющих катализатор. В настоящее время принципиальные преимущества прямого применения топлив не удается реализовать, и пока еще выгоднее использовать их косвенно для получения топлива, на котором работает элемент Бэкона.

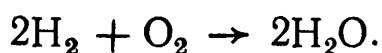
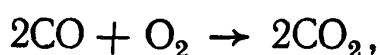
Исследовалась также возможность создания высоко-температурных топливных элементов с расплавленной солью или проводящим окислом в качестве электролита. Например, в температурном интервале 770—970°К можно использовать углеводородное топливо с расплавленной смесью карбонатов щелочных металлов. Топливо дает с водяным паром смесь окиси углерода и водорода при рабочей температуре. На аноде протекают реакции



На катоде происходит реакция



так что суммарные реакции имеют вид



См. также [10]; *Liebhaftsky H. A., Cairns E. J., Fuel Cells, Wiley, 1968.*

У

УРАВНЕНИЕ БРЕНСТЕДА — БЬЕРРУМА

См. Ионная пара.

УРАВНЕНИЕ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

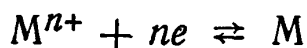
См. [15].

УРАВНЕНИЕ ИЛЬКОВИЧА

См. Полярография.

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

Зависимость *электродного потенциала* (см.) электрода, обратимого по отношению к катионам (например, металла), от *активности* [15] ионов в растворе описывается уравнением Нернста. Для процесса восстановления



$$E(M^{n+}, M) = E^{\circ}(M^{n+}, M) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M^{n+})}{a(M)}. \quad (1)$$

Поскольку твердый металл находится в стандартном состоянии, то уравнение (1) можно переписать в виде

$$E(M^{n+}, M) = E^{\circ}(M^{n+}, M) + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}).$$

Для электрода, обратимого по отношению к анионам (например, хлорного электрода)



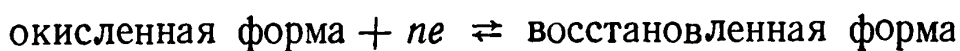
уравнение Нернста выглядит следующим образом:

$$E(X^{n-}, X_2, Pt) = E^{\circ}(X^{n-}, X_2, Pt) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(X^{n-})}{a^{1/2}(X_2)}. \quad (2)$$

Для идеальных газов активность можно заменить на парциальное давление, и тогда

$$E(X^{n-}, X_2, Pt) = E^{\circ}(X^{n-}, X_2, Pt) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(X^{n-})}{p^{1/2}(X_2)}.$$

Для *окислительно-восстановительной системы* (см.)



соответствующее уравнение имеет вид

$$E(\text{Ок.}, \text{Вос.}) = E^{\circ}(\text{Ок.}, \text{Вос.}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{окисленная форма})}{a(\text{восстановленная форма})}. \quad (3)$$

УРАВНЕНИЕ ОНЗАГЕРА

См. Уравнения электропроводности.

УРАВНЕНИЕ ТАФЕЛЯ

Уравнение Тафеля выражает зависимость между перенапряжением на электроде и плотностью тока; его можно написать в форме

$$\eta = a + b \lg j,$$

где η — перенапряжение (см.), выражаемое положительной величиной, j — плотность тока, a и b — константы. Это уравнение проверено для различных реакций и высоких значений плотности тока, однако оно неприменимо при очень низких плотностях тока, где η становится пропорциональным j .

См. также [4].

УРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПИТТСА

См. Уравнения электропроводности.

УРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ФУОССА

См. Уравнения электропроводности.

УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Теория межионного взаимодействия позволяет объяснить зависимость электропроводности сильно разбавленных растворов от концентрации. Первоначальная теория Дебая и Хюккеля была уточнена Онзагером в 1926 г., и эксперимент убедительно показал, что полученное им уравнение выполняется при весьма разнообразных условиях.

Рассмотрим разбавленный раствор полностью диссоциированного электролита, например хлорида натрия. Если ионы не взаимодействуют между собой, то они совершают хаотическое тепловое движение и в среднем равномерно распределены в растворе. Однако, согласно закону Кулона, между ионами возникают силы притяжения или отталкивания, равные $e^2/\epsilon r^2$, где e — заряд одновалентного иона, r — расстояние между ионами и ϵ — диэлектрическая проницаемость; эти силы значительны при достаточно больших расстояниях между ионами. Поэтому данный

ион натрия будет притягивать окружающие его ионы хлора и отталкивать другие ионы натрия; следовательно, более вероятно, что вблизи него будет находиться ион хлора, а не ион натрия. Это взаимодействие вносит некоторую упорядоченность в тепловое движение ионов, причем можно рассчитать их среднее во времени распределение. Поскольку вблизи каждого иона имеется некоторый избыток ионов противоположного знака, можно сказать, что каждый ион окружен «ионной атмосферой», имеющей заряд противоположного знака, которая оказывает все меньшее влияние на подвижность ионов по мере разбавления раствора и разрушается при бесконечном разбавлении.

Если бы ион вдруг потерял свой заряд, то он перестал бы притягивать ионную атмосферу, и она рассеялась бы. Для этого (как и для обратного процесса образования ионной атмосферы) потребовалось бы конечное время, зависящее от скоростей диффузии соответствующих ионов. Это время называется временем релаксации; для разбавленных растворов оно составляет 10^{-6} с.

На подвижность каждого иона ионная атмосфера влияет двояко. Во-первых, при движении иона в растворе необходимо какое-то время, чтобы разрушилась ионная атмосфера на прежнем месте и сформировалась ионная атмосфера на новом месте. Поэтому позади иона всегда находится некоторый избыток заряда противоположного знака, и возникающие электрические силы притяжения тормозят его движение. Такой эффект торможения называется «релаксационным». Другой тормозящий эффект называется «электрофоретическим». Движущиеся ионы передают растворителю некоторое количество движения. При этом каждый ион движется в направлении, противоположном направлению движения окружающего его избытка ионов противоположного знака. Таким образом, поскольку каждый ион движется как бы «против течения», испытываемая им сила вязкого трения оказывается большей по сравнению со случаем покоящегося растворителя. Оба эффекта торможения зависят от плотности ионной атмосферы и возрастают пропорционально квадратному корню из концентрации.

Уравнение Онзагера для эквивалентной электропроводности иона в сильно разбавленном растворе имеет вид

$$\Lambda_i = \Lambda_i^\infty - \left(\frac{8\pi N_A e^2}{1000 \varepsilon kT} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{3 \varepsilon kT} \right) \left(\frac{\Lambda_i^\infty q}{1 + q^{1/2}} \right) + \frac{F^2 z_i}{6\pi \eta N_A} \right] \left(\frac{z_1 z_2}{2} \right)^{1/2} c_E^{1/2},$$

где

$$q = \frac{z_1 z_2 (\Lambda_1^\infty + \Lambda_2^\infty)}{(z_1 + z_2) (z_2 \Lambda_1^\infty + z_1 \Lambda_2^\infty)}.$$

Здесь c_E — эквивалентная концентрация электролита, z_1 и z_2 — зарядовые числа двух составляющих его ионов, а Λ_1^∞ и Λ_2^∞ — их эквивалентные электропроводности; ε — диэлектрическая проницаемость электролита и η — его вязкость в пуазах. Подставив в это уравнение численные значения универсальных постоянных e , N_A , F и k , получим

$$\Lambda_i = \Lambda_i^\infty - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 z_1 z_2 q \Lambda_i^\infty}{(\varepsilon T)^{3/2} (1 + q^{1/2})} + \frac{41,25 z_i}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}} \right] \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^{1/2} c_E^{1/2}. \quad (1)$$

Для полностью диссоциированного электролита эквивалентная электропроводность равна сумме двух таких членов, поэтому можно написать

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 z_1 z_2 q \Lambda^\infty}{(\varepsilon T)^{3/2} (1 + q^{1/2})} + \frac{41,25 (z_1 + z_2)}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}} \right] \times \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^{1/2} c_E^{1/2}. \quad (2)$$

Для бинарного электролита (диссоциирующего на два иона) $q = \frac{1}{2}$, и уравнение (2) можно представить в виде

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (a\Lambda^\infty + b) c_E^{1/2} = \Lambda^\infty - S c_E^{1/2}, \quad (3)$$

где S — величина, которую часто называют «онзагеровским наклоном», а a и b — константы, определяемые из

уравнения (2); член с $a\Lambda^\infty$ учитывает релаксационный эффект, а член с b — электрофоретический. Для водных растворов 1:1-электролитов при 298 К $a = 0,2292$ и $b = 60,32$.

Уравнение Онзагера достаточно хорошо воспроизводит предельные наклоны кривых $\Lambda - c_E^{1/2}$ в широком диапазоне изменений внешних условий. Например, для КСl рассчитанные наклоны согласуются с экспериментальными при 273 К ($S = 47,3$) и 373 К ($S = 313,4$). Кроме того, это уравнение правильно дает большие вклады, обусловленные изменением валентности (см. *электропроводность водных растворов*), а также изменением диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя (см. *неводные растворы*). Для водных растворов 1:1-зарядных солей уравнение Онзагера точно выполняется вплоть до концентраций $c_E = 0,002$ г-экв/дм³. Для многозарядных солей и электролитов в неводных растворителях область его применимости более ограничена.

Обобщение теории на случай более высоких концентраций

Обобщением изложенной теории на случай более концентрированных растворов мы обязаны в первую очередь Фалькенгагену и его сотрудникам, Питтсу, а также Онзагеру и Фуоссу. Интерпретация электропроводности концентрированных растворов в рамках такой теории сопряжена со значительными трудностями, а получаемые уравнения электропроводности основаны на предположениях и математических приближениях, которые сами являются предметом обсуждения. Эти уравнения настолько сложны, что приводить их здесь не имеет смысла, и решить их можно только на ЭВМ. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается для 1:1-зарядных солей при концентрациях до 0,1 г-экв/дм³; в случае несимметричных солей задача становится чрезвычайно сложной математически, а для любой соли при концентрациях выше 0,1 г-экв/дм³ существующие модели ненадежны.

Чтобы распространить изложенную выше теорию на более концентрированные растворы, приходится вводить в уравнение электропроводности параметр a — среднее расстояние максимального сближения ионов (или средний

диаметр ионов), которое учитывает то обстоятельство, что ионы имеют конечные размеры и не являются точечными зарядами (как это предполагалось при выводе предельных законов). Значение a выбирается из условия наилучшего согласия с экспериментом, и единственное требование к этому параметру состоит в том, чтобы он соответствовал приемлемому значению эффективного диаметра иона ($\sim 10^{-10}$ м). В различных теориях значение a определяется по-разному, и для обеспечения наилучшей аппроксимации одних и тех же экспериментальных данных в различных теориях требуются разные значения этого параметра.

На практике чаще всего приходится пользоваться уравнением Робинсона и Стокса, которое представляет собой приближенный вариант уравнения Фалькенгагена:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - Sc^{1/2}/(1 + \kappa a). \quad (4)$$

Это уравнение представляет собой предельное соотношение, в котором онзагеровское выражение делится на $(1 + \kappa a)$

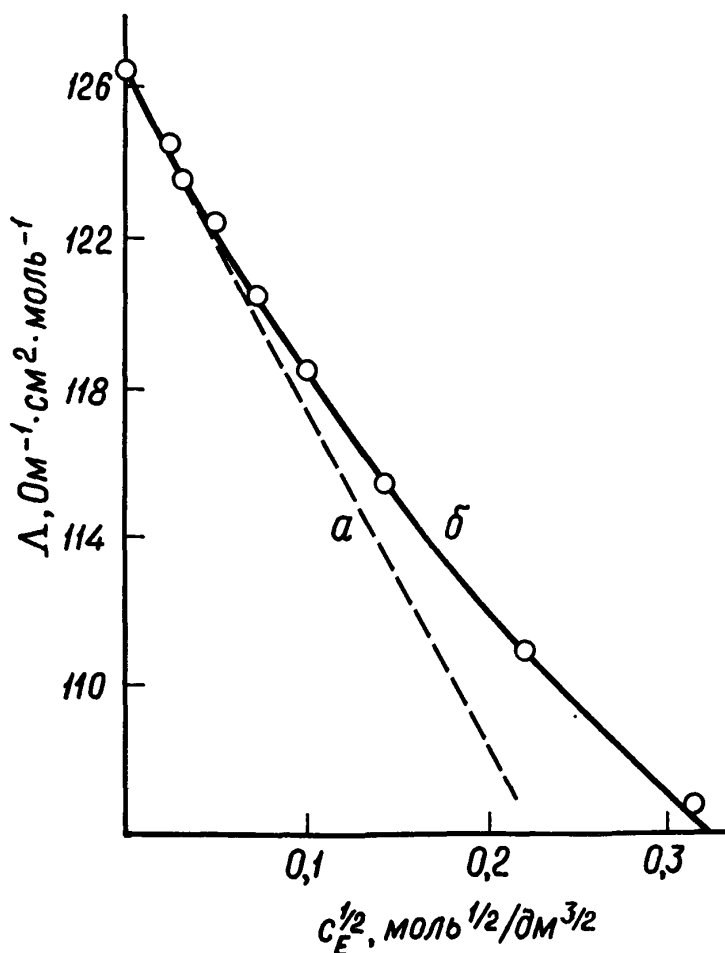


Рис. У. 1. Электропроводность раствора NaCl при 298 К.
 а — по уравнению Онзагера; б — по уравнению Робинсона и Стокса ($a=4 \cdot 10^{-10}$ м)

Величина κ здесь определяется как

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N_A e^2}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^{1/2} c_E^{1/2}.$$

Для водных растворов 1 : 1-электролитов величина κ равна $0,3291 \cdot 10^8 c_E^{1/2}$. Это уравнение можно проиллюстрировать с помощью данных для раствора хлористого натрия, приведенных на рис. У.1.

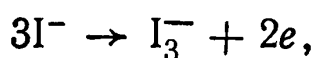
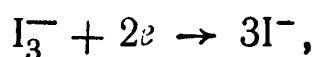
Сказанное выше относится к электропроводности, измеренной при нормальных условиях. *Электропроводность на высоких частотах* (см.) и *электропроводность при высоких напряженностях поля* (см.) рассматриваются отдельно.

См. также [26]; Fuoss R. M., Accascina F., *Electrolytic Conductance*, Interscience, 1959; Pitts E., Tabor B. F., Daly J., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 849—862 (1969).

Х

ХЕМОТРОНЫ *

Хемотроны (электрохимические преобразователи информации) — это небольшие электролитические ячейки, используемые в качестве электрических контрольных элементов. Обычно это элемент закрытого типа, содержащий какую-либо обратимую систему, как, например, сильно разбавленный раствор иода в иодистом калии. Когда на электроды из инертного материала накладывают постоянное напряжение, на катоде восстанавливается иод, в то время как на аноде окисляется иодид-ион:



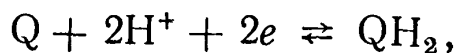
так что суммарное изменение равно нулю. Приложенное напряжение должно быть достаточным для достижения предельной плотности тока. Если теперь поднять температуру, то увеличится скорость диффузии и, следовательно,

* В зарубежной литературе употребляется термин «солионы».

усилится ток, что позволит измерить повышение температуры. Аналогичным образом элемент можно применять для контроля изменения давления и т. п.*

ХИНГИДРОННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Хингидронный электрод состоит из гладкого платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор, насыщенный хингидроном (эквимольярной смесью хинона Q и гидрохинона QH₂). Хингидронный электрод — обратимая окислительно-восстановительная (редокс) электродная система (см.)



и его электродный потенциал (см.) выражается уравнением

$$E(Q, QH_2) = E^\circ(Q, QH_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]}.$$

Отношение $[Q]/[QH_2]$ постоянно и равно единице, при условии что равновесие не нарушается присутствием других окислительно-восстановительных систем, следовательно,

$$E(Q, QH_2) = E'(Q, QH_2) + \frac{RT}{F} \ln a(H^+).$$

Хингидронный электрод поэтому действует как электрод, индикаторный по отношению к ионам водорода для значений $pH \leq 8$. Такой электрод очень просто изготовить: погружают блестящую платиновую проволоку или фольгу в исследуемый раствор, содержащий избыток хингидрона (0,5 — 1 г в 100 см³ раствора).

* К настоящему времени созданы электрохимические преобразователи информации, которые могут служить диодами, интеграторами, элементами задержки, датчиками ускорений и малых механических колебаний и т. п. в сейсмоприемниках, измерителях пульса и скорости морских течений, устройствах контроля производственных процессов и т. д. Эти элементы потребляют очень малую мощность; они особенно перспективны для использования в области низких частот. — Прим. ред.

Хингидронный электрод имеет низкое электрическое сопротивление. В сочетании с электродом сравнения его можно использовать в простой потенциометрической схеме. Электрод быстро достигает равновесия и пригоден для микроопределений, но с ним можно работать лишь в растворах с $\text{pH} < 8$; при $\text{pH} > 8$ постоянство отношения $[Q]/[QH_2]$ не сохраняется. Окисление атмосферным кислородом также препятствует определению кислотности раствора выше этого значения pH . После проведения определения исследуемый раствор загрязняется. Электрод имеет значительную солевую ошибку, и его нельзя использовать в присутствии окислителей или восстановителей, аминосоединений, аммиака и солей аммония.

См. также [11, 14, 16].

ХЛОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД

См. Газовый электрод; Обратимый гальванический элемент.

ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Хлорсеребряный электрод, используемый в качестве электрода сравнения, представляет собой полоску или диск из металлического серебра, на котором осажден слой AgCl . Он ведет себя как обратимый хлорный электрод, и его потенциал дается выражением

$$E(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) = E^\circ(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Стандартный электродный потенциал выражается уравнением

$$E^\circ(\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \text{ПР}(\text{AgCl}).$$

Электрод готовят погружением свежеприготовленного (осаждением на его поверхности слоя серебра) *серебряного электрода* (см.) в соляную кислоту ($0,1$ моль/дм³) и присоединением к положительному полюсу аккумулятора. Используя платиновый электрод в качестве катода, в течение 30 мин пропускают ток плотностью $2,5$ мА/см². При этом может образоваться лиловый осадок хлористого

серебра, не разлагающийся под действием солнечного света. Электродный потенциал воспроизводится с точностью $\pm 0,02$ мВ.

Стандартный электродный потенциал при различных температурах (T К) дается уравнением

$$E^\circ (\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,22239 - 645,52 \cdot 10^{-6} (T - 298) - \\ - 3,284 \cdot 10^{-6} (T - 298)^2 + 9,948 \cdot 10^{-9} (T - 298)^3.$$

Бромсеребряный и иодсеребряный электроды, приготовленные аналогичным образом, ведут себя как обратимые бромный и иодный электроды соответственно.

См. также [11, 14].

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ

Хроноамперометрия — это метод, который состоит в том, что, задав определенный потенциал на электроде, регист-

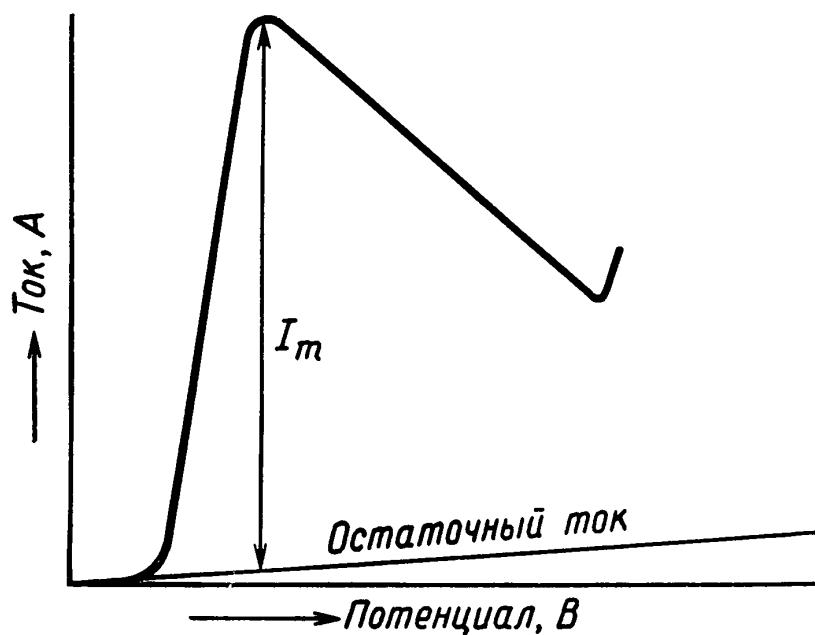


Рис. X.1. Хроноамперометрическая кривая при линейной развертке потенциала.

рируют кривую изменения тока во времени. Неперемешиваемый раствор содержит в достаточно большой концентрации *индифферентный (фоновый) электролит* (см.), так что ионы достигают электрода лишь за счет диффузии.

В хроноамперометрии с линейной разверткой задают линейное изменение потенциала во времени со скоростью

0,1 — 2 В/мин*. Получающаяся кривая показана на рис. X. 1. Реакция начинается по достижении потенциала разложения, а ее скорость и, следовательно, ток быстро возрастают с увеличением перенапряжения. В результате концентрация реагента у поверхности электрода уменьшается, причем ее убыль компенсируется лишь диффузией. Поэтому ток не может неограниченно возрастать: через некоторое время он достигает максимума и затем уменьшается. При дальнейшем увеличении потенциала в конце концов начинается какой-нибудь другой электролитический процесс, например разложение растворителя, и тогда ток снова начинает расти.

В первом приближении максимальный ток I_m определяется соотношением

$$I_m = kAn^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}c,$$

где k — константа, A — площадь электрода, n — число электронов, участвующих в процессе, D — коэффициент диффузии, v ($=dE/dt$) — скорость изменения потенциала и c — концентрация вещества. Поэтому максимальный ток пропорционален концентрации, и, чтобы его увеличить, надо увеличить скорость повышения напряжения. Хроноамперометрия — это точный метод определения содержания веществ с низкими концентрациями; путем проведения серии опытов можно последовательно определять содержание разных компонентов смеси.

См. также [5, 18].

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

См. Переходное время.

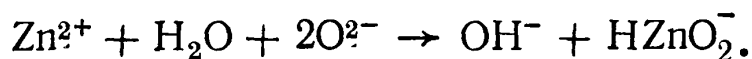
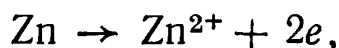
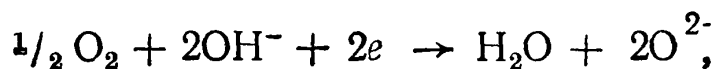
* На практике не пользуются такими малыми скоростями наложения потенциала, так как при работе со стационарными электродами возможны осложнения из-за влияния естественной конвекции на распределение концентраций реагирующих веществ в приэлектродном слое. При использовании ртутного капельного электрода скорость изменения потенциала может достигать величины порядка 100 В/с; в таком варианте метод носит название «осциллополярграфия» (кривые регистрируются осциллографически).

Прим. ред.

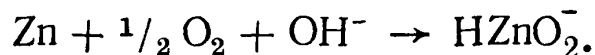
Ц

ЦИНК-ВОЗДУШНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Цинк-воздушный элемент имеет цинковый анод и пористый катод из активированного угля, позволяющий получить большую площадь поверхности, контактирующей с воздухом. Электролитом служит гидроокись натрия или калия. Реакции в этом элементе аналогичны реакциям, протекающим в *медноокисном элементе* (см.), с той только разницей, что вместо CuO активным катодным материалом является кислород воздуха:



Суммарную реакцию в элементе можно представить следующим образом:



Эффективное напряжение элемента (около 1,2 В) стабильно в течение всего периода его работы.

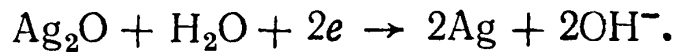
Преимущества данного элемента очевидны; его недостатком является то, что при потреблении тока большой силы происходит поляризация катода, так как скорости адсорбции и ионизации кислорода относительно малы. Этот недостаток становится все менее существенным по мере разработки новых конструкций катодов и повышения активности угольных катализаторов. В настоящее время применяют обработку гранул из углерода поверхностно-активными гидрофобизирующими материалами, в результате чего получают поверхность, которая не смачивается и максимально доступна для адсорбции.

См. также [23].

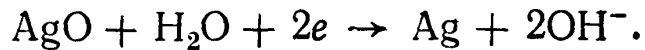
ЦИНК-СЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Элементы этого типа ведут себя с точки зрения химизма процессов аналогично *ртутному элементу* (см.); они используются как малогабаритные источники тока.

В элементе на катоде протекает реакция



Катод можно изготовить из перекиси серебра (получаемой электрохимически), которая реагирует следующим образом:



Цинк-серебряные элементы дороже, чем ртутные, но имеют более высокую удельную энергию (по объему) и дают более высокое напряжение (Ag_2O 1,58 В; AgO 1,86 В).

Реакции в цинк-серебряных элементах обратимы, и эти элементы могут применяться как аккумуляторные батареи. Их удельная энергоемкость по весу гораздо выше, чем у свинцовых аккумуляторов, и они дают стабильное напряжение при разряде. Однако наряду с дороговизной цинк-серебряные элементы имеют тот недостаток, что допускают ограниченное число циклов разряда вследствие быстрого разрушения цинкового анода. Эти аккумуляторы используют главным образом в авиации и космонавтике. Вместо цинка можно применять кадмий: кадмий-серебряные аккумуляторы имеют более низкое напряжение, но большую продолжительность эксплуатации.

См. также [21, 23].

ЦИНК, ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Цинк получают электролизом кислых растворов очищенного сульфата цинка, используя листовые алюминиевые катоды и аноды из чистого свинца. На аноде протекает реакция выделения кислорода из раствора, и вследствие этого концентрация серной кислоты в растворе непрерывно увеличивается; для корректировки кислотности циркулирующий раствор подщелачивают.

Так как стандартный электродный потенциал цинка равен $-0,76$ В, то можно ожидать, что на катоде водород будет выделяться раньше цинка или по меньшей мере одновременно с ним. Это — нежелательный процесс, так как он не только уменьшает выход по току, но и может привести к образованию некачественного губчатого осадка цинка. К счастью, выделения водорода в этих условиях

не происходит благодаря высокому водородному *перенапряжению* (см.) на поверхности цинка. Поддержанию высокого перенапряжения способствуют низкие рабочие температуры и высокие плотности тока.

Электролит должен пройти специальную очистку, так как а) свинцовые аноды разрушаются под действием электролита, содержащего более ~ 50 мг/дм³ хлорид-ионов и б) почти все другие металлы, присутствующие в электролите, будут осаждаться на катоде, что может привести к снижению необходимого высокого водородного перенапряжения (см. *коррозия*). Выход по току составляет около 90%, так как неизбежны потери вследствие химического взаимодействия цинка с кислым электролитом.

ЦИФРОВОЙ ВОЛЬТМЕТР

Цифровой вольтметр — это надежный точный прибор (с электронным счетчиком), указывающий в цифровой форме подаваемое на него напряжение в пределах от 1 мВ до 1000 В. Он обычно собирается по схеме, в которой имеется генератор линейно нарастающего напряжения. Выходное напряжение такого генератора периодически падает до нуля и затем снова начинает нарастать по строго заданному и точно контролируемому линейному закону. Электронный счетчик считает число периодов другого генератора (с точно стабилизированной частотой) за время, прошедшее с начального момента нарастания линейного напряжения до того момента, когда оно становится равным измеряемому напряжению. Таким образом, показания счетчика пропорциональны измеряемому напряжению. Это напряжение указывается неоновыми индикаторными лампочками обычно в виде пятизначного числа. Во всех цифровых вольтметрах имеется встроенный стандартный элемент, в них почти всегда предусматриваются автоматическое определение положения десятичной запятой и индикация полярности напряжения.

Цифровые вольтметры пригодны для автоматического измерения колебаний напряжения в таком режиме работы, в котором после изменения входного напряжения показания прибора не меняются до следующего изменения. Точность промышленных приборов достигает 0,001%

верхнего предела измерения, $\pm 0,0025\%$ показания. Такие приборы применяются для проверки электронных схем, для точного измерения самых различных напряжений в электрохимии и как щитовые цифровые индикаторы для контрольно-измерительных панелей в промышленности. Поскольку эти приборы имеют высокое входное сопротивление (> 100 МОм), их можно с успехом использовать вместо *потенциометра* (см.) при измерении э. д. с. *обратимого гальванического элемента* (см.).

Ч

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

См. Электропроводность на высоких частотах.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА *

Электропроводность раствора чистого электролита (в нормальных условиях) равна сумме двух слагаемых — проводимости катионов и проводимости анионов. Вклад каждого сорта ионов можно определить, если измерить числа переноса. Понятие о числах переноса позволило сделать значительный вклад в теорию электролитов. Другие свойства электролитов, такие, например, как активность, не

* Авторы различают термины *transference number* и *transport number*, определяя первый как n_x , равное числу молей компонента x , переносимого в направлении положительного тока при прохождении 1 фарадея электричества, а второй как t_x , равное доле тока, переносимого компонентом x . Оба определения приводят к одному и тому же результату только в случае, когда электролит полностью диссоциирован на два простых иона. В общем случае число переноса иона K электролита AK с зарядовыми числами ионов z_a и z_k , диссоциирующего на i катионных и j анионных частиц с фактическими концентрациями c_{ki} , c_{kj} , c_{ai} и c_{aj} , равно

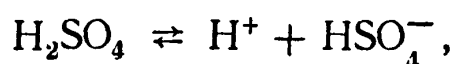
$$t_k = \frac{\sum_i (|z| \Delta c)_{ki} - \sum_j (|z| \Delta c)_{kj}}{\sum_i (|z| \Delta c)_i + \sum_j (|z| \Delta c)_j}.$$

— Прим. ред.

позволяют оценить индивидуальный вклад каждого сорта ионов; коэффициенты активности индивидуальных ионов определить невозможно, и это вызывает трудности, например при формулировании понятия рН и т. п.

Числа переноса t_k и t_a электролитов определяют как доли тока, переносимые соответственно катионами и анионами. Расчет этих величин из данных измерений требует знания природы ионов-носителей, что обычно не представляет трудности. Для чистого раствора КСl, например, можно с уверенностью сказать, что ионами-носителями являются ионы K^+ и Cl^- , а величина $t_a = 0,5102$ для 0,10 моль/дм³ раствора КСl при 25°C показывает, что доли тока, переносимые ионами K^+ и Cl^- , составляют 0,4898 и 0,5102 соответственно. Принимая во внимание измеренную мольную электропроводность соли при тех же концентрациях $\Lambda = 128,90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, находим, что мольная электропроводность иона K^+ в этом растворе равна $0,4898 \cdot 128,90 = 63,14$, а мольная электропроводность иона Cl^- составляет $65,76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Иногда электролит ионизирует не так просто. Серная кислота, например, диссоциирует в две стадии:



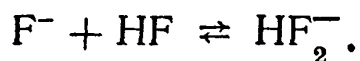
Разбавленные растворы кислот могут в этом случае содержать три сорта ионов: H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} , каждый из которых участвует в переносе заряда. В то время как к катоду переносится $\Lambda(H^+)c(H^+)$ молей водорода, к аноду переносится $\Lambda(HSO_4^-)c(HSO_4^-)$ молей водорода, так что

$$n(H^+) = \frac{\Lambda(H^+)c(H^+) - \Lambda(HSO_4^-)c(HSO_4^-)}{\Lambda(H^+)c(H^+) + \Lambda(HSO_4^-)c(HSO_4^-) + 2\Lambda(SO_4^{2-})c(SO_4^{2-})}.$$

Еще более необычный пример представляет собой фтористоводородная кислота, для которой зависимость анионного числа переноса от суммарного содержания показана на рис. Ч.1. Как найденные величины чисел переноса, так и их зависимость от концентрации указывают на то, что простая схема ионизации



здесь не применима, за исключением очень разбавленных растворов. Кажущееся увеличение числа переноса можно объяснить, если предположить протекание реакции



В этом случае комплексный ион переносит к аноду два эквивалента фтора на каждый фарадей протекающего

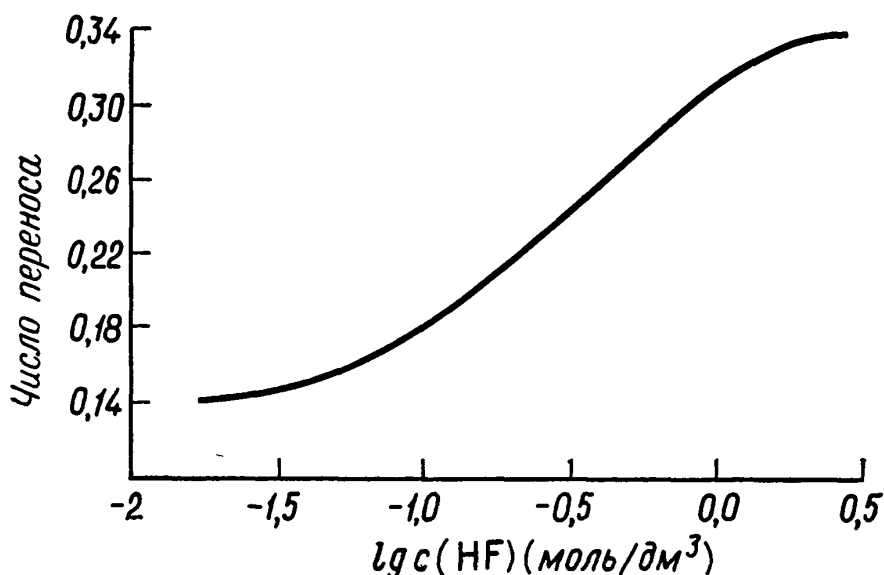


Рис. Ч. 1. Кажущиеся числа переноса анионов для растворов HF при 298 К.

электричества. Подобная ситуация возникает всякий раз, когда образуются комплексные ионы, и поэтому данные измерений чисел переноса можно использовать для установления факта образования комплексов, так как вследствие комплексообразования изменяются не только скорости движения ионов в растворе, но даже направление движения (например, движение Н в HF_2^-), т. е. данный сорт частиц двигается как бы в «неправильном» направлении.

Зависимость от концентрации

Величины чисел переноса даже в случае нормально диссоциирующих электролитов зависят от концентрации. Для разбавленных растворов этот эффект описывается уравнением Онзагера (см. *уравнения электропроводности*), выражающим эквивалентную электропроводность иона следующим образом:

$$\Lambda_i = \Lambda_i^\infty - (a\Lambda_i^\infty + b) c^{1/2},$$

где Λ_i^∞ — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; c — концентрация в экв/дм³; a и b — постоянные. Для LiCl при 25°C, например, это приводит к

$$t_{\text{к}} = \frac{\Lambda(\text{Li}^+)}{\Lambda(\text{Li}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-)} =$$

$$= \frac{\Lambda^\infty(\text{Li}^+) - [(0,2292\Lambda^\infty(\text{Li}^+) + 30,16) c^{1/2}]}{\Lambda^\infty(\text{LiCl}) - [(0,2292\Lambda^\infty(\text{LiCl}) + 60,32) c^{1/2}]}$$

Таблица Ч.1

Числа переноса Li⁺ в растворе LiCl
различных концентраций

Концентрация, моль/дм ³	Числа переноса Li ⁺	
	измеренные	рассчитанные
0,01	0,329	0,324
0,02	0,326	0,317
0,05	0,321	0,299
0,10	0,317	0,275

Значения, рассчитанные по этой формуле, сопоставлены с экспериментальными данными в табл. Ч.1. По мере увеличения концентрации LiCl в растворе, т. е. когда раствор все более отличается от разбавленного, для которого выполняется уравнение Онзагера, расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями все более усиливается.

Зависимость от температуры

Ионная проводимость имеет большой температурный коэффициент, и числа переноса также зависят от температуры. Общее правило таково, что ион с более высокой проводимостью имеет более низкий температурный коэффициент; таким образом, при повышении температуры $t_{\text{к}}$ и $t_{\text{а}}$ становятся почти равными. Точные значения чисел переноса можно получить *методом Гитторфа* (см.) или *методом движущейся границы* (см.).

См. также [16, 26].

ЧИСЛО ФАРАДЕЯ

Законы Фарадея (см.) для электролиза сводятся к тому, что для выделения одного моля любого вещества нужно одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея или просто фарадеем и обозначаемое через F :

$$F = QE/\omega = ItA/\omega z,$$

где Q — количество электричества, необходимое для выделения на электроде ω граммов вещества с эквивалент-

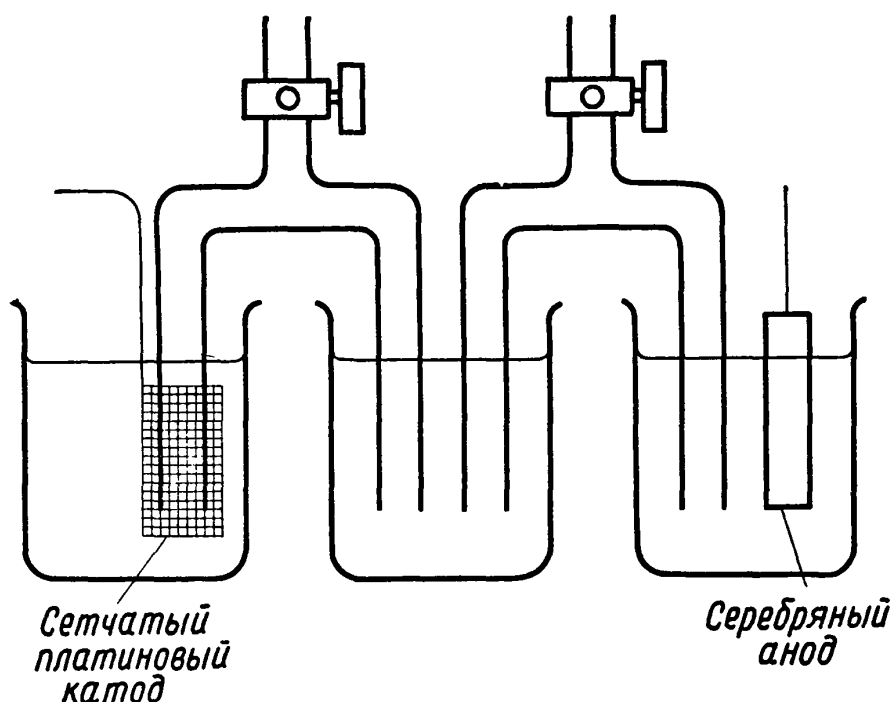


Рис. Ч.2. Серебряный кулонометр Крейга, Гоффмана, Лоу и Хамера.

ной массой E . Величина Q измеряется в кулонах и равна произведению It . В случае химического элемента эквивалентную массу E можно заменить отношением A/z , где A — относительная атомная масса, а z — валентность выделяющегося элемента.

Самое последнее определение величины F производилось в 1960 г. Крейгом, Гоффманом, Лоу и Хамером, которые пользовались при этом кулонометром типа показанного на рис. Ч.2. Он состоит из трех пирексовых стаканов, соединенных сифонными трубками. В стаканы налит электролит, содержащий 20% хлорной кислоты и 0,5% хлорнокислого серебра, растворенных в воде. При электролизе на платиновом катоде осаждается серебро, а

анод из чистого серебра растворяется. Число Фарадея рассчитывалось по уменьшению массы анода с учетом небольшой поправки на образование нерастворимого осадка. Была определена также относительная атомная масса серебра, и для числа Фарадея получено значение $96490 \pm \pm 3$ Кл/моль. Очень близкое к этому значение было найдено в результате измерений с *иодным кулонометром* (см.).

Число атомов в одном моле серебра равно числу Авогадро $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Заряд электрона, точно измеренный физическими методами, равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Если единичный заряд любого однозарядного иона равен заряду электрона, то заряд одного моля равен $6,023 \times \times 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 9,649 \cdot 10^4$ Кл/моль, что согласуется со значением, полученным путем электролиза.

Щ

ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

См. Аккумулятор.

Э

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ

Емкость проводника есть отношение заряда Q проводника к его потенциалу V , т. е. $C = Q/V$. Единицей емкости является фарада (Ф), равная 1 Кл/В. Емкость конденсатора с параллельными пластинами дается выражением $C = (A\epsilon_0\epsilon/d)\Phi$, где A — площадь поверхности пластин (в кв. метрах), d — расстояние между пластинами (в метрах) и ϵ — *диэлектрическая проницаемость* (см.) среды, заполняющей пространство между пластинами.

В системе СГС емкость C равна $(A\epsilon/36\pi d)\Phi$, где A и d измеряются в сантиметрах.

См. также Электропроводность водных растворов; Двойной электрический слой.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

В электростатической системе единиц (СГСЭ) за единицу электрического заряда Q принимается величина такого заряда, который отталкивает равный ему заряд, находящийся от него на расстоянии 1 см в вакууме, с силой 1 дин. В электрическом поле на этот единичный заряд будет действовать сила, равная E дин, перемещающая заряд в направлении поля; в этом случае E есть напряженность электрического поля в электростатических единицах (ед. СГСЭ). Аналогично разность потенциалов между двумя точками равна 1 ед. СГСЭ, если при переносе единичного заряда из одной точки в другую совершается работа 1 эрг. Электростатическую единицу сопротивления R можно вывести из закона Ома:

$$dQ/dt = I, \quad R = E/I.$$

Электромагнитная система единиц (СГСМ) основана на законе Ампера, который связывает ток с создаваемым им магнитным полем.

В Международной системе единиц (СИ), применяемой ныне, основной электрической единицей является единица тока — *ампер* (см.). В систему СИ входят и другие электрические единицы: кулон, Кл = А·с (для количества электричества); вольт, В = Дж/(А·с) (для электрического потенциала); ом, Ом = В/А (для сопротивления); фарада, Ф = Кл/В (для емкости).

Переводные множители для этих электрических величин даны в следующей таблице:

Единица	СГСМ	СГСЭ	Абс. ед. межд. ед.
1 А	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^9$	0,999835
1 Кл	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^9$	0,999835
1 В	$1 \cdot 10^8$	1/300	1,000330
1 Ом	$1 \cdot 10^9$	$1/(9 \cdot 10^{11})$	1,000495
1 Ф	$1 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{11}$	0,999505

В последней колонке таблицы даны числа, на которые нужно умножать «международные единицы», чтобы перевести их в абсолютные, употребляемые в настоящее время. «Международные единицы» были «практическими» единицами, принятыми на Международной конференции

в 1918 г.; значительная часть данных, опубликованных в литературе, выражается в этих единицах. В 1946 г. их заменили абсолютными единицами.

ЭЛЕКТРОВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

Определяемое вещество электролитически осаждают на соответствующем электроде, который взвешивают до и после опыта. Условия опыта, например плотность тока, выбирают таким образом, чтобы получить чистый, прочно сцепленный с электродом осадок; для уменьшения *концентрационного перенапряжения* (см.) раствор перемешивают.

При правильном выборе условий анализа этот метод можно применять для определения состава смесей. Предположим, например, что электроанализу подвергается раствор, содержащий ионы меди и никеля. Медь легко осаждается при катодном потенциале, близком к равновесному потенциалу $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$; для никеля потенциал E° равен $-0,25 \text{ В}$, однако никель осаждается при заметном *активационном перенапряжении* (см.), поэтому для определения содержания никеля требуется значительно более отрицательный потенциал. Таким образом, под действием электрического тока сначала осаждается только медь при катодном потенциале около $+0,3 \text{ В}$. К концу осаждения концентрация ионов меди начинает резко падать, и катодный потенциал следует сделать более отрицательным, чтобы поддерживать реакцию осаждения. Однако катодный потенциал $-0,25 \text{ В}$ должен соответствовать концентрации ионов меди, определяемой из соотношения

$$-0,25 = +0,34 + (0,059/2) \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

или $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-20} \text{ моль/дм}^3$. Поэтому количественное осаждение меди заканчивается задолго до того, как станет возможным совместное осаждение обоих металлов. Катод промывают и взвешивают, а затем аналогичным путем на него наносят никель. На практике для успешного разделения веществ необходимо, чтобы разность расчетных потенциалов составляла по крайней мере $0,2 \text{ В}$.

Образование комплексов в растворе может существенно изменить равновесный потенциал, обусловленный об-

меном ионами между металлом и раствором (например, медь осаждается из медноаммиачного раствора при катодном потенциале — 0,05 В). Этот эффект позволяет расширить возможности метода электролиза и даже изменить очередность осаждения двух металлов. Комплексообразование может также улучшить адгезионные свойства осадка.

При необходимости метод можно усовершенствовать, применив *потенциостат* (см.) для поддержания заданного значения катодного потенциала и вводя в раствор добавки, препятствующие протеканию нежелательных побочных реакций, таких, как одновременное выделение водорода.

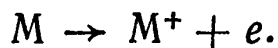
ЭЛЕКТРОД

Электрод представляет собой, по существу, систему из двух находящихся в контакте проводников — электронного и электролита (проводник второго рода). На поверхности раздела (например, металл/ион металла в растворе) возникает разность потенциалов, т. е. электродный потенциал. В принципе он равен работе, необходимой для перемещения единичного положительного заряда из бесконечности к границе раздела, но эту работу невозможно измерить экспериментально.

Электроды элемента являются его зажимами или полюсами, через которые ток входит в систему или выходит из нее. В работающем элементе электроды снаружи соединены друг с другом посредством металлической цепи, в которой электроны движутся от *анода* (см.) к *катоде* (см.) (металлическая проводимость). Внутри элемента точно такой же ток переносится ионами, которые отдают или получают электроны у поверхностей электродов (ионная проводимость), что связано с протеканием химической реакции.

Обратимый гальванический элемент (см.) состоит из электролита и двух обратимых электродов. В простейшем обратимом электроде, или полуэлементе, электрод из элементарного вещества находится в контакте с раствором, содержащим ионы вещества электрода. Когда металл М погружается в раствор, где имеются его ионы M^+ , обра-

зуется двойной электрический слой, происходит разделение зарядов и устанавливается разность потенциалов между металлом и раствором. В некоторых металлах (например, Zn) атомы теряют электроны и переходят в раствор в виде ионов M^+ :

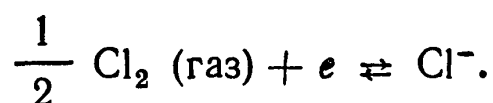


В результате этого концентрация свободных электронов в металле увеличивается и он заряжается отрицательно относительно раствора. Для других же металлов (например, Cu) характерен обратный процесс: $M^+ + e \rightarrow M$. Это приводит к уменьшению концентрации электронов в металле, и он заряжается положительно относительно раствора. Вообще говоря, количество осаждаемых или растворяемых ионов чрезвычайно мало, и оба процесса практически прекращаются, когда возникает разность потенциалов, препятствующая их протеканию. Если металл M имеет отрицательный потенциал, то скорость его ионизации уменьшается; в то же время скорость разряда ионов возрастает. Когда обе скорости становятся одинаковыми, устанавливается равновесие:

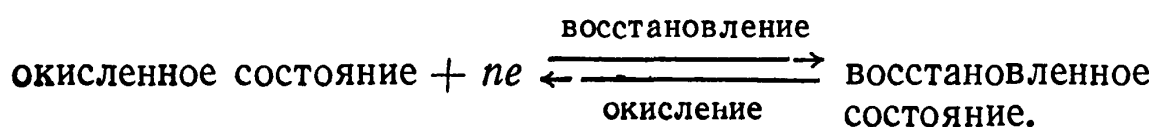


Конечная разность потенциалов, *электродный потенциал* (см.), зависит от активности ионов в растворе и температуры.

Простые электроды могут быть выполнены не только из металлов, находящихся в равновесии со своими ионами. Существуют и *газовые электроды* (см.). Примером может служить электрод, в котором газообразный элемент контактирует с раствором, содержащим соответствующие ионы, на поверхности платинового электрода:



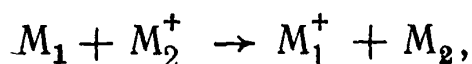
Электродные равновесия включают две противоположные реакции — окисление и восстановление:



Электродный потенциал E такого электрода определяется выражением

$$E (\text{Ок.}, \text{Вос.}) = E^\circ (\text{Ок.}, \text{Вос.}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a (\text{окисл. сост.})}{a (\text{восст. сост.})},$$

где $E^\circ (\text{Ок.}, \text{Вос.})$ — стандартный электродный потенциал, т. е. потенциал при $a(\text{окисл. сост.}) = a(\text{восст. сост.})$. Если две обратимые электродные системы соединить так, чтобы растворы не могли перемешиваться, то образуется простой гальванический элемент. Если теперь соединить электроды проводником, то в этой внешней цепи возникнет ток электронов. На электродах протекают реакции $M_1 \rightarrow M_1^+ + e$ и $M_2^+ + e \rightarrow M_2$, поэтому суммарную реакцию в элементе можно записать в виде



где M_1 окисляется до M_1^+ , а M_2^+ восстанавливается до M_2 . К гальваническому элементу такого типа относится *элемент Даниэля* (см.), в котором M_1 является цинком, а M_2 — медью.

Разность потенциалов между электродом и раствором нельзя измерить, так как контакт с раствором не может быть установлен в отсутствие другого электрода и, следовательно, другого электродного потенциала. *Водородным электродом* (см.) называют стандартный электрод с нулевой (принятой условно) разностью потенциалов. Используя его в качестве электрода сравнения, можно измерить разность потенциалов любой другой электродной системы.

При символической записи электродов или полуэлементов соединение двух фаз обозначают вертикальной линией, например $Zn^{2+} | Zn$.

Электроды делятся на два основных типа: 1) индикаторные электроды, потенциал которых зависит от концентрации (активности) ионов в растворе, и 2) электроды сравнения, которые вводятся для того, чтобы получить полную цепь (т. е. элемент, состоящий из индикаторного электрода и электрода сравнения). Ион индикаторного электрода не должен оказывать влияния на потенциал электрода сравнения.

Индикаторные электроды

а) Электроды первого рода, т. е. электроды из элементарного вещества, находящиеся в контакте с раствором, содержащим его собственные ионы; примером может служить электрод $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$, потенциал которого равен

$$E(Zn^{2+}, Zn) = E^\circ(Zn^{2+}, Zn) + \frac{RT}{2F} \ln a(Zn^{2+}).$$

Поскольку цинк присутствует как металл в стандартном состоянии, $a(Zn) = 1$. Стандартный электродный потенциал $E^\circ(Zn^{2+}, Zn)$ равен потенциалу электрода при $a(Zn^{2+}) = 1$.

В случае хлорного электрода $\frac{1}{2}Cl_2(\text{газ}) + e \rightleftharpoons Cl^-$, в котором электронный контакт между газом и раствором обеспечивается при помощи инертного платинового электрода, можно написать

$$E(Cl_2, Pt, Cl^-) = E^\circ(Cl_2, Pt, Cl^-) + \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}(Cl_2)}{a(Cl^-)}.$$

В этом случае стандартный электродный потенциал равен потенциалу электрода, когда давление хлора равно 1 атм и $a(Cl^-) = 1$. К электродам первого рода относятся амальгамный, газовый, водородный и металлический электроды.

б) Окислительно-восстановительные электроды [см. *окислительно-восстановительную (редокс) электродную систему*], например Fe^{3+}, Fe^{2+}, Pt , в котором платиновый электрод погружен в раствор, содержащий ионы как в окисленном, так и в восстановленном состояниях ($Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$). Потенциал такого электрода равен

$$E(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = E^\circ(Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})}.$$

в) Стекланные электроды, чувствительные к катионам; например, нормальный *стеклянный электрод* (см.), обратимый относительно ионов водорода в растворе. Потенциал такого электрода равен

$$E_c = E_c^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(H^+).$$

г) Другие чувствительные к ионам водорода индикаторные электроды, например *сурьмяный электрод* (см.) и *хингидронный электрод* (см.).

д) Электроды, обратимые относительно катиона, которые состоят из металла, одной из его нерастворимых солей, другой нерастворимой соли с тем же анионом, но с иным катионом. Они погружены в раствор, содержащий общий катион. Например, электрод $\text{Ca}^{2+} | \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{тв.}) | \text{PbC}_2\text{O}_4(\text{тв.}) | \text{Pb}$ ведет себя как обратимый кальциевый электрод. Потенциал этого электрода равен

$$E(\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}) = E' + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Ca}^{2+}),$$

где E' не является истинным стандартным электродным потенциалом, но зависит от произведения растворимости труднорастворимых солей.

Электроды сравнения

Эти электроды часто относятся к электродам второго рода, представляющим собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла и погруженные в раствор, который содержит тот же анион, что и труднорастворимая соль электродного металла. Ими являются такие электроды, как хлорсеребряный $\text{AgCl}(\text{тв.})$, $\text{Ag} | \text{KCl}(\text{водн.})$, ртутносulfатный $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв.})$, $\text{Hg} | \text{K}_2\text{SO}_4(\text{водн.})$ и каломельный $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})$, $\text{Hg} | \text{KCl}(\text{водн.})$. Во всех случаях электродный потенциал определяется активностью аниона в растворе, т. е. электрод обратим по отношению к аниону:

$$E = E' - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{A}^{n-}).$$

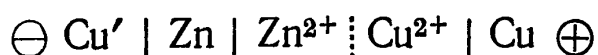
Наибольшее практическое значение имеют *хлорсеребряный электрод* (см.) и *каломельный электрод* (см.).

См. также [7, 14].

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА (Э. Д. С.)

Э. д. с. — это сила, действующая между двумя точками и вызывающая прохождение тока. [Размерность $\mu^{1/2} m^{1/2} \times$

$\times l^{3/2} t^{-2}$, единицы измерения: $1 \text{ В} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / (\text{с}^3 \cdot \text{А}) = 1 \text{ Дж} / (\text{А} \cdot \text{с}) = 1 \text{ Вт} / \text{А}$.] Единица измерения электрического потенциала, вольт, есть разность потенциалов между двумя точками проводящей проволоки, по которой проходит ток 1 ампер, когда мощность, рассеиваемая на участке между этими точками, составляет 1 ватт. Знак э. д. с. определяется в соответствии с правилом, согласно которому положительный заряд должен двигаться от большего потенциала к меньшему. Э. д. с. гальванического элемента — это разность электрических потенциалов между двумя кусками металла одного и того же состава, представляющих собой концы цепи проводящих фаз. Например, в элементе Даниэля (см.)



э. д. с. равна разности потенциалов фазы Cu' (т. е. соединительной проволоки) и медного электрода; это не есть разность потенциалов между цинковым и медным электродами. Любое число контактных разностей потенциалов во внешней цепи всегда сводится к контактной разности потенциалов $\text{Cu}|\text{Zn}$.

Точно измерить э. д. с. можно лишь в термодинамически обратимом элементе, где э. д. с. E связана с изменением свободной энергии, соответствующим данной химической реакции, формулой

$$\Delta G = -nFE. \quad (1)$$

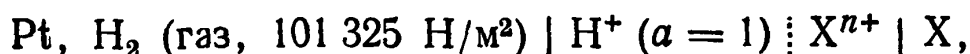
Об измерении э. д. с. см. *потенциометр*.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Электродиализ — ускоренная форма диализа. Коллоидный раствор, очищаемый от примесей электролитов, отделяют от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, которая пропускает ионы электролита. В растворитель снаружи вводят два электрода, которые создают электрическое поле, направленное поперек столба коллоидного раствора. Удаляемые ионы проходят через мембрану в наружный раствор и уносятся потоком свежего растворителя.

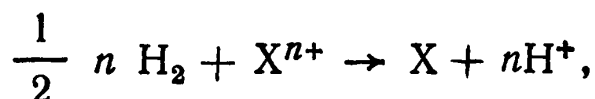
ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Поскольку электродный потенциал (потенциал отдельного электрода) зависит от активности индивидуального иона, он не имеет определенного термодинамического значения. Тем не менее пользоваться такими потенциалами очень удобно, а для устранения неопределенности потенциал какого-либо электрода приравнивают нулю и относят к нему значения потенциалов всех других электродов. Обычно за нуль принимают потенциал стандартного *водородного электрода* (см.). Потенциал электрода определяется как потенциал элемента (в котором пренебрегают диффузионным потенциалом)



$$E (\text{элемент}) = E (\text{прав. электрод}) - E (\text{лев. электрод}) = E (\text{X}^{n+}, \text{X}) - \\ - E (\text{H}^+, \text{H}_2, \text{Pt}) = E (\text{X}^{n+}, \text{X}),$$

причем предполагается, что в элементе протекает реакция типа



для которой

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a(\text{X}) a^n(\text{H}^+)}{a(\text{X}^{n+}) p^{n/2}(\text{H}_2)}.$$

Следовательно,

$$E (\text{X}^{n+}, \text{X}) = E^\circ (\text{X}^{n+}, \text{X}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{X}^{n+})}{a(\text{X})}.$$

Для электрода, обратимого по отношению к какому-нибудь аниону (например, иону хлора), имеем

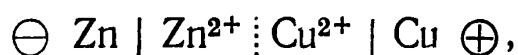
$$E (\text{X}_2, \text{X}^{n-}) = E^\circ (\text{X}_2, \text{X}^{n-}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{X}^{n-})}{a^{1/2}(\text{X}_2)}.$$

Таким образом, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, поэтому при $E^\circ(\text{X}^{n+}, \text{X}) > 0$ значение ΔG° меньше нуля и прямая реакция (восстановление) является самопроизвольным процессом ($\text{X}^{n+} + ne \rightarrow \text{X}$); при $E^\circ(\text{X}^{n+}, \text{X}) < 0$ значение ΔG° больше

нуля и самопроизвольным процессом оказывается реакция окисления.

Итак, электродный потенциал зависит от стандартного электродного потенциала и отношения активностей окисленной и восстановленной форм. Поскольку окисленная или восстановленная форма вещества всех электродов (кроме окислительно-восстановительных) находится в стандартном состоянии ($a = 1$), величина $E^\circ(X^{n+}, X)$ является потенциалом электрода при условии, что активность иона, относительно которого электрод обратим, равна единице. Некоторые значения стандартных электродных потенциалов приведены в табл. III в конце книги.

Если элемент составлен из двух разных металлических электродов, погруженных в растворы, содержащие ионы этих металлов, то металл, который в указанной таблице располагается ниже, является положительным полюсом и внутри элемента ток направлен от верхнего металла к нижнему. Таким образом, металлы с более отрицательными потенциалами вытесняют из растворов металлы с более положительными потенциалами, как, например, в элементе Даниэля (см.):



$$E^\circ (\text{элемент}) = 0,339 - (-0,761) = 1,100 \text{ В.}$$

В элементе идет реакция

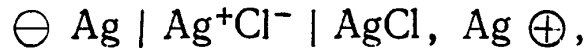


Металлы, с наибольшей легкостью отдающие электроны, имеют очень высокий отрицательный электродный потенциал. Это связано с тем, что правый электрод в элементе с водородным левым электродом приобретает тем больший отрицательный потенциал, чем электроположительнее металл правого электрода.

По стандартным электродным потенциалам можно рассчитать константы равновесия. Так, для элемента Даниэля

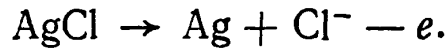
$$\lg K = \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = \frac{nFE^\circ}{2,303 RT} = \frac{2 \cdot 1,10}{0,059} = 37,28.$$

Аналогичным путем можно вычислить произведения растворимости. Рассмотрим элемент



$$E^\circ = 0,2225 - 0,799 = -0,5765 \text{ В},$$

в котором протекает суммарная реакция

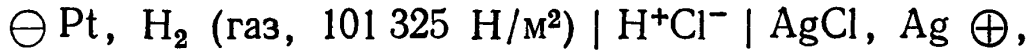


В этом случае

$$\lg \text{ПР} = -0,5765/0,059, \quad \text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{дм}^6.$$

Определение стандартных электродных потенциалов

а) По зависимости э. д. с. простого элемента со стандартным водородным электродом от концентрации электролита, например



$$\begin{aligned} E (\text{элемент}) &= E^\circ (\text{элемент}) - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = \\ &= E^\circ (\text{элемент}) - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned}$$

Согласно предельному закону Дебая — Хюккеля, $\lg \gamma_{\pm} \sim \sim I^{1/2}$. Следовательно, кривая зависимости $[E(\text{элемент}) + (2RT/F)\ln m_{\pm}]$ от $I^{1/2}$ представляет собой прямую линию (рис. Э. 1). При $I = 0$ значение γ_{\pm} равно 1, а значит, отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $E^\circ (\text{элемент}) = E^\circ (\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-)$. Отклонение э. д. с. от этого значения

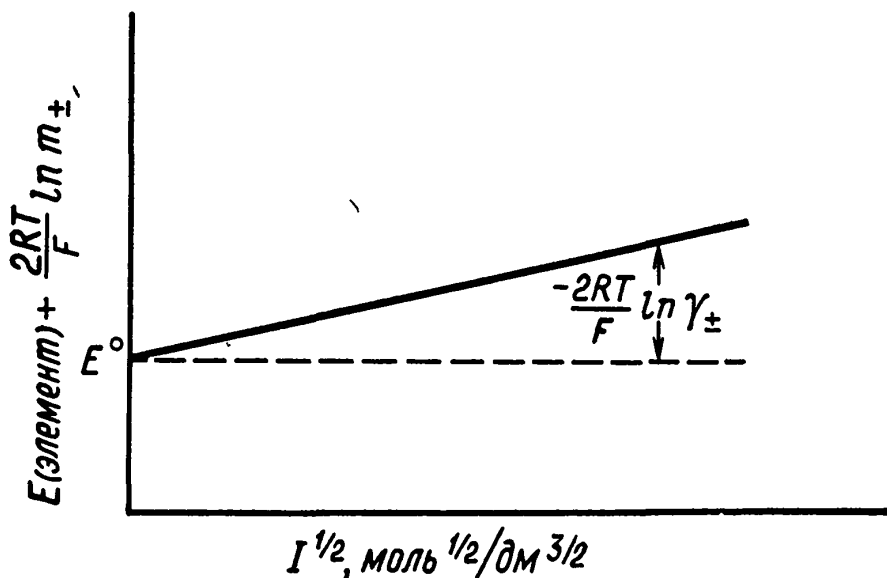
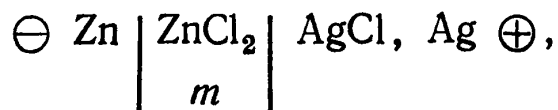


Рис. Э. 1. Графическое определение величины E° (элемент).

дает коэффициент активности при различных значениях m .

б) По зависимости э. д. с. гальванических элементов от концентрации электролита. Этот способ определения применяется для металлов, образующих сильно диссоциированные хлориды, например для элемента



э. д. с. которого равна

$$E(\text{элемент}) = E^\circ(\text{элемент}) - \frac{RT}{2F} \ln 4m^3 - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Как следует из последнего уравнения, зависимость [$E(\text{элемент}) + (RT/2F) \ln 4m^3$] от $I^{1/2}$ линейна и отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $E^\circ(\text{элемент}) = E^\circ(\text{AgCl-Ag}, \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$, откуда можно найти $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})$.

Аналогичные элементы, содержащие ртутносulfатный или свинцовосulfатный электрод, можно использовать для двухвалентных металлов, которые образуют сильно диссоциированные растворимые sulfаты.

Этот способ применим также для определения стандартных электродных потенциалов галогенных электродов. Пусть, например, имеется элемент



в котором протекает реакция $\text{Ag}(\text{тв.}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{тв.})$ и э. д. с. которого равна

$$E(\text{элемент}) = E^\circ(\text{элемент}) + \frac{RT}{2F} \ln p(\text{Cl}_2).$$

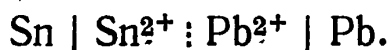
Величина $E(\text{элемент})$ не зависит от состава или концентрации электролита, т. е. от M . Таким образом, если определено значение $E(\text{элемент})$ при известных давлениях газа, то можно рассчитать $E^\circ(\text{элемент})$ и, следовательно, $E^\circ(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-)$.

в) Непрямым способом с использованием констант равновесия [15] и свободной энергии [15]. Этот способ применяется в том случае, когда нельзя непосредственно измерить $E^\circ(\text{элемент})$.

Так как

$$E^\circ (\text{элемент}) = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{терм}},$$

то, найдя $K_{\text{терм}}$, можно рассчитать значение $E^\circ(\text{элемент})$ для гипотетического элемента. Пусть требуется определить значение $E^\circ(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn})$ для гипотетического элемента



В элементе протекает суммарная реакция $\text{Sn}(\text{тв.}) + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{тв.}) + \text{Sn}^{2+}$, и, следовательно,

$$K_{\text{терм}} = \frac{a(\text{Sn}^{2+})}{a(\text{Pb}^{2+})}.$$

Если смесь тонкоизмельченных металлических олова и свинца взболтать с раствором их перхлоратов и измерить равновесные концентрации олова и свинца в растворе, то можно рассчитать значение $K_{\text{конц}}$. Если предположить, что коэффициенты активности обоих компонентов одинаковы, то значение $K_{\text{терм}}$ равно отношению их концентраций. Поправки на различие в коэффициентах активности можно ввести, пользуясь уравнением Дебая—Хюккеля; подобные поправки наиболее существенны в случае стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Для такой системы $K_{\text{терм}} = 2,98$ при 298 К. Поэтому

$$E^\circ (\text{элемент}) = -0,014 = E^\circ (\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) - E^\circ (\text{Sn}^{2+}, \text{Sn})$$

или

$$E^\circ (\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}) = -0,014 - 0,126 = -0,140 \text{ В.}$$

г) Для щелочных металлов затруднения, связанные с определением $E^\circ(\text{M}^+, \text{M})$, можно устранить, взяв амальгамный электрод (см.), который очень медленно реагирует с водой.

См. также [7, 11, 14, 21].

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Когда на границе раздела между подвижной и неподвижной фазами имеется двойной электрический слой (см.), внешнее электрическое поле может вызывать движение

первой фазы относительно второй, и, наоборот, если вызвать такое движение, то возникнет измеримая разность потенциалов. Известны четыре явления такого рода:

Подается внешнее напряжение, измеряется скорость движения	Движение	Вызывается движение, измеряется разность потенциалов
<i>Электрофорез</i> (см.)	заряженных микро-частиц в жидкости	Потенциал седиментации (осаждения), или <i>эффект Дорна</i> (см.)
<i>Электроосмос</i> (см.)	жидкости относительно неподвижной поверхности твердого тела	<i>Потенциал течения</i> (см.)

Такие явления называются электрокинетическими. Очевидно, что они обусловлены разностью потенциалов

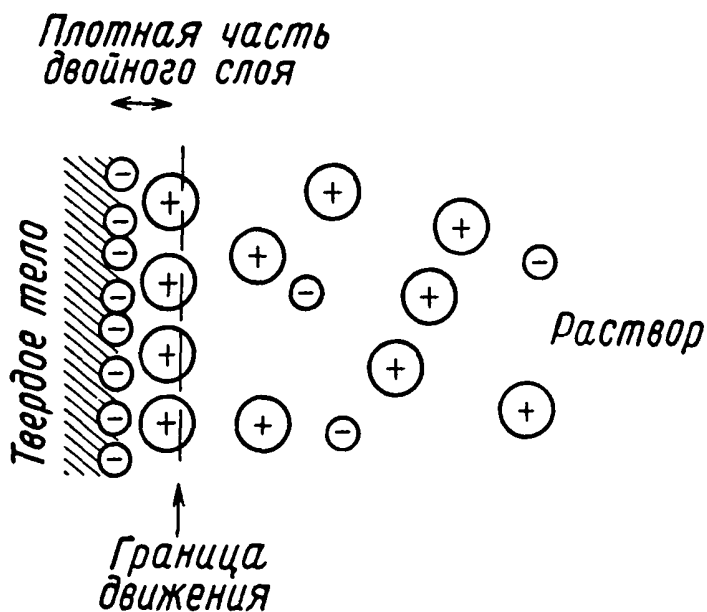


Рис. Э.2. Схематическое изображение двойного электрического слоя.

на границе между подвижной и неподвижной фазами. Эта разность потенциалов называется электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом и обозначается буквой ζ . Ионы и молекулы, образующие плотную часть двойного слоя, оказываются по одну сторону поверхности раздела между движущейся и неподвижной частями системы («граница движения» на рис. Э. 2), а образующие диффузный двойной слой — по другую сторону. Таким образом, электрокинетический потенциал, измеренный каким-либо из вышеуказанных методов, — это потенциал на внешней плоскости Гельмгольца или на плоскости, очень близкой к ней. Эта величина дает ценную информацию о структуре двойного электрического слоя и об адсорбционных характеристиках различных материалов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

Водород и кислород можно получить различными методами, однако при наличии дешевой электроэнергии следует предпочесть электролиз воды, позволяющий получать газы высокой степени чистоты. Электролит должен иметь высокую электропроводность, и, поскольку ионы H^+ и OH^- очень подвижны, напрашивается мысль использовать для этой цели кислоты или щелочи. Так как щелочи действуют на обычные материалы в значительно меньшей степени, чем кислоты, то чаще всего применяется гидроксид натрия или калия в концентрации, обеспечивающей максимальную электропроводность. Чтобы сохранить эти условия, непрерывно подают дистиллированную воду, а рабочую температуру поддерживают при 343 К. Напряжение разложения воды равно 1,23 В, но из-за наличия *перенапряжения* (см.) и сопротивления рабочее напряжение увеличивается примерно до 2 В. Выход по току может достигать 99%, полученный водород после сушки имеет чистоту около 99,9%.

Электроды обычно изготовляют из стали (анод покрывают никелем, чтобы уменьшить перенапряжение) и отделяют один от другого асбестовой диафрагмой. Часто используют биполярные электроды (рис. Э. 3), одна сторона которых действует как анод, а другая — как катод.

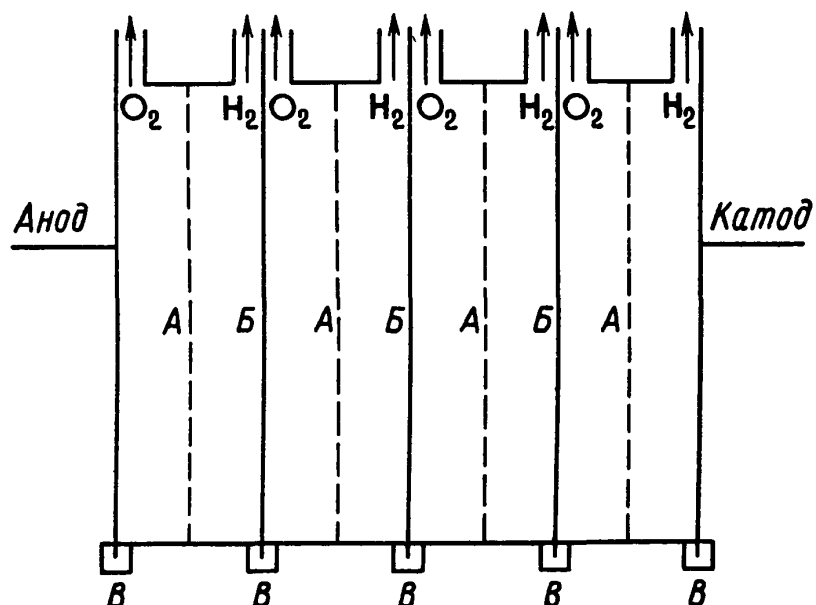


Рис. Э.3. Схема электролизера с биполярными электродами для электролиза воды.

А — диафрагмы; Б — биполярные электроды; В — изоляторы.

Производство тяжелой воды

При электролизе воды в несколько большем количестве выделяется самый легкий изотоп водорода, что обусловлено различием в энергиях активации реакций, протекающих на катоде. Поэтому жидкая фаза постепенно обогащается дейтерием в соответствии с так называемым коэффициентом разделения S :

$$S = \frac{(H/D)_{\text{газ}}}{(H/D)_{\text{ж}}} . \quad (1)$$

Условия процесса подбираются так, чтобы величина S была равна ~ 6 . При каскадном соединении большого числа электролизеров продукт, обогащенный дейтерием, поступает из одного электролизера в следующий, и таким путем можно получить почти совершенно чистую D_2O .

ЭЛЕКТРОЛИЗЕР

В *гальваническом элементе* (см.) химическая энергия превращается в электрическую: за счет самопроизвольной химической реакции вырабатывается электрический ток; электролиз — это обратный процесс, при котором химическая реакция поддерживается за счет электрической энергии внешнего источника.

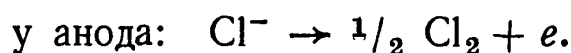
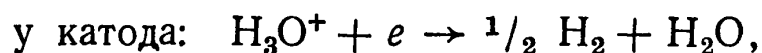
Электролизер (электролитическая ячейка) обычно содержит раствор электролита, в который погружены два электрода, или два раствора, разделенные пористой диафрагмой, с соответствующим электродом в каждом из них. Материал электрода выбирается с учетом его химических свойств, а также его каталитической способности по отношению к нужной реакции. Как только такая ячейка собрана, в ней быстро устанавливаются равновесные условия: электроды приобретают потенциалы, при которых результирующая сила, заставляющая электроны двигаться через границу между электродом и раствором, равна нулю, и у поверхности каждого электрода возникает соответствующий *двойной электрический слой* (см.). Если теперь на ячейку подавать постепенно повышающееся электрическое напряжение от внешнего источника, то, когда оно достигнет *напряжения разложения* (см.), начнется электро-

лиз. Теперь электроны на одном из электродов (катоде) способны вызвать реакцию восстановления, например $e + Ag^+ \rightarrow Ag$ или $e + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, протекающую с конечной скоростью, а на другом электроде (аноде) — реакцию окисления, например $I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + e$ или $Ag \rightarrow Ag^+ + e$, за счет которой на электрод поступают электроны. Внешнюю батарею можно сравнить с насосом: она как бы перекачивает электроны с анода на катод. Соответствующий ток в растворе переносится ионами, движущимися к электродам.

Часть электрической энергии расходуется на преодоление сопротивления электролита. Если его сопротивление равно R Ом, а ток равен I А, то, по закону Ома, соответствующее падение напряжения равно $\Delta E = IR$. Для того чтобы происходил электролиз, разность внешнего напряжения и величины ΔE должна быть больше равновесного значения для данной реакции E° ; разность $E - E^\circ$, движущая сила реакции, называется *перенапряжением* (см.). Скорость реакции зависит от силы тока, проходящего через раствор, а ток возрастает (в известных пределах) при повышении перенапряжения. Выход реакции определяется *законами Фарадея* (см.).

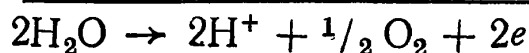
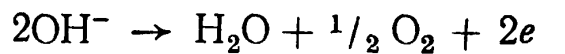
Примеры

1. Ионы, переносящие заряд, разряжаются у электродов. При электролизе не очень концентрированного раствора HCl с инертными платиновыми электродами при напряжении $\sim 1,3$ В на катоде выделяется H_2 , а на аноде — Cl_2 . Ток в растворе переносится ионами H_3O^+ , идущими к катоду, и ионами Cl^- , идущими к аноду; во внешней цепи ток электронов направлен от анода к катоду:

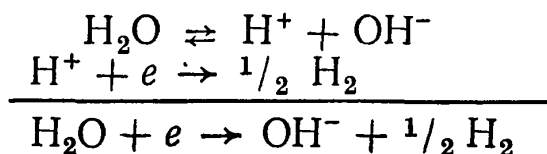


2. При электролизе трудно разряжающихся анионов у анода происходит разложение воды с образованием H^+ , O_2 и электронов. Например, при электролизе раствора $CuSO_4$ с инертными платиновыми электродами на катоде осаждается медь: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$, а на аноде выделяется O_2 и раствор вблизи анода содержит H_2SO_4 . Ионы SO_4^{2-}

движутся к аноду, но не разряжаются здесь. Анодная реакция такова:



3. При электролизе трудно разряжающихся катионов у катода происходит разложение воды с образованием OH^- и H_2 . Например, при электролизе раствора NaCl с платиновыми электродами идет катодная реакция:

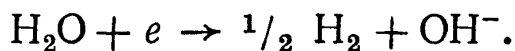


4. При электролизе реагируют сами электроды. Пример — электролиз раствора CuSO_4 между медными электродами. Ток переносят ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} . На катоде осаждается медь, а с анода медь переходит в раствор, причем концентрация электролита не меняется. Электролизеры такого типа применяются для *электролитической очистки* (см.) металлов, а также используются в качестве *кулонометра* (см.).

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Электролиз растворов хлористого натрия проводится в очень больших масштабах для производства хлора и гидроксида натрия. Он используется также для производства гипохлоритов и хлоратов.

Потенциал осаждения натрия из водного раствора равен — 2,71 В, так что на твердом катоде всегда преимущественно выделяется водород; одновременно образуется один моль ионов гидроксидов в расчете на один фарадей электричества:

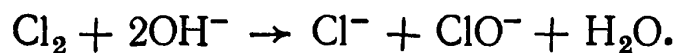


Если же катодом служит ртуть, то при разряде ионов натрия поверхностный слой металлического натрия не образуется, и поэтому указанное выше значение потенциала осаждения, равное — 2,71 В, не достигается в данном процессе. Натрий образует амальгаму и диффундирует

с поверхности внутрь ртутного электрода, а поэтому активность натрия на поверхности катода исключительно мала. Данное обстоятельство совместно с очень большим *перенапряжением водорода* (см.) на ртутном катоде, особенно при достаточно высоких плотностях тока, гарантирует, что преобладающей реакцией будет разряд ионов натрия.

Первичной реакцией на аноде является разряд ионов хлора с выделением газообразного хлора. И в этом случае в силу термодинамических соотношений разряд кислорода из воды ($E^\circ = +0,81$ В при рН 7) должен был бы происходить легче, чем разряд хлора ($E^\circ = +1,36$ В). Но это не так, отчасти из-за того, что при разряде кислорода вблизи анода должен образоваться слой с повышенной кислотностью, в результате чего расчетное значение E увеличится на несколько десятых вольта, и отчасти из-за большого перенапряжения кислорода.

Если первичные продукты могут смешиваться, то образуется гипохлорит по реакции



Если в этой реакции хлор расходуется полностью, то на образование 1 моля гипохлорита затрачивается 2 фарадея электричества.

Дальнейшее участие гипохлорита в реакциях может проявляться двояко. В подогретом кислом растворе образуется хлорат по реакции



причем на образование 1 моля хлората затрачивается 6 фарадей электричества. При низких температурах и в щелочных растворах эта реакция протекает очень медленно; последующая реакция гипохлорита происходит на аноде:



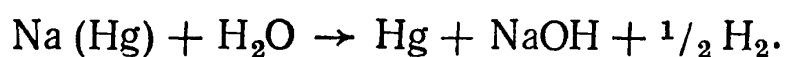
Здесь на образование 4 молей хлората (и 3 молей кислорода) затрачивается 36 фарадей электричества. Поэтому такой способ получения хлората не очень эффективен.

Все сказанное лежит в основе следующих процессов.

Производство гидроокиси натрия и хлора

а) Электролизеры с диафрагмой. В них используются стальные катоды и графитовые аноды. Гидроксильные ионы могут достигнуть анода за счет диффузии или электромиграции. Чтобы предотвратить диффузию, катоды окружают диафрагмой из специальным образом обработанного асбеста. Электролитический перенос в основном обусловлен ионами хлора, присутствующими в большой концентрации; но у гидроксильных ионов велика подвижность, и, чтобы они не могли попадать на анод, необходимо использовать циркуляцию по принципу противотока: соляной раствор непрерывно подается в электролизер через анодные отсеки, из которых отводится хлор, и вытекает через катодные отсеки; вытекающий раствор концентрируется, и оставшийся хлористый натрий выкристаллизовывается. Из катодных отсеков отводится также водород.

б) Ртутные электролизеры. Они обычно представляют собой почти горизонтальные устройства, в которых ртуть, являющаяся катодом, медленно течет по дну в направлении, противоположном движению соляного раствора. В последний погружены графитовые аноды, и на них выделяется хлор, который непрерывно отводится. Содержание натрия в амальгаме не должно превышать 0,2%, так как в противном случае уменьшается текучесть ртути и, кроме того, в значительном количестве разряжается водород, что приводит к уменьшению выхода по току. Амальгама из электролизера поступает в аппарат, где она разлагается, взаимодействуя с водой:



Таким методом можно непосредственно получать чистую концентрированную гидроокись натрия, но при этом требуется большее напряжение, чем в электролизере с диафрагмой. Теоретически некоторую часть этой дополнительной электрической энергии можно получить обратно при самопроизвольной реакции в аппарате для разложения амальгамы, но на практике это пока еще не удается осуществить. Амальгамы щелочных металлов, получаемые в ртутных электролизерах, используются как реагенты для различных органических синтезов.

Производство гипохлорита

Подвергают электролизу раствор хлористого натрия, причем обычно пользуются графитовыми электродами. Чтобы свести к минимуму образование хлората, поддерживают низкую температуру. Электроды располагают на малом расстоянии один от другого, но так, чтобы обеспечивалось интенсивное перемешивание раствора. Однако гипохлорит, достигающий катода, будет восстанавливаться. Поэтому на крупных заводах сейчас обычно сначала получают NaOH и Cl₂ в электролизерах с диафрагмой, а затем уже гипохлорит путем смешивания этих веществ.

Там, где имеется морская вода, электролиз оказывается эффективным методом очистки сточных вод. Сточную воду смешивают с морской и пропускают через электролизер. Очистка сточной воды осуществляется благодаря реакции образующегося гипохлорита с примесями и выпадению получающихся соединений в осадок. Процессу осаждения способствует студенистая гидроокись магния, образующаяся в щелочном растворе.

Производство хлората

Подвергают электролизу раствор хлористого натрия в электролизере со стальными катодами и графитовыми анодами. Температура поддерживается около 313 К (при более высоких температурах графит окисляется), а рН — около 6. Получается концентрированный раствор хлората, который при охлаждении кристаллизуется.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА (РАФИНИРОВАНИЕ)

Если два электрода из одного и того же металла, например меди, опустить в раствор его соли и подать на них небольшое напряжение, то на аноде металл будет растворяться, а на катоде такое же количество металла будет осаждаться из раствора. Поскольку полная химическая реакция равна нулю, электроэнергия нужна только для преодоления сопротивления раствора и (обычно очень малого) *перенапряжения* (см.) на электродах.

Этот принцип широко применяется для очистки металлов. Металл, подлежащий очистке, делают анодом, а на катоде получают чистый металл. Примесный металл, электродный потенциал которого более положителен, чем у очищаемого металла, остается нерастворенным у анода, и его можно извлечь из «анодного шлама». Металл, у которого значение E° более отрицательно, чем у очищаемого металла, растворяется вместе с ним, но потенциал катода слишком низок для его разряда, и он накапливается в растворе, откуда его извлекают (в конце процесса или непрерывно — в циркуляционных системах) путем химической обработки.

Условия успешного протекания процесса таковы: а) проводимость электролита должна быть высокой, чтобы уменьшить падение напряжения IR ; б) электролит должен обеспечивать прочное сцепление осаждающегося металла с катодом и хорошее растворение анода (т. е. должна быть исключена возможность пассивации анода); в) металл, находящийся в анодном шламе, не должен растворяться в электролите, поскольку тогда он будет осаждаться на катоде; г) плотность тока должна быть по возможности большой, но не превышать плотности *предельного тока* (см.), что привело бы к выделению водорода.

Электролитическая очистка широко применяется для получения чистой меди, для рафинирования серебра и золота, а также как последняя стадия очистки многих других металлов.

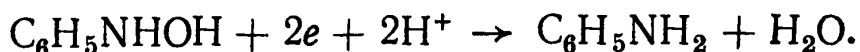
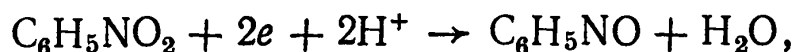
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Некоторые органические соединения можно восстанавливать на катоде в обратимых условиях; хорошо известным примером может служить хингидронный электрод. Но вообще органические соединения восстанавливаются необратимо; при этом в зависимости от условий получают разные продукты, реакции обычно сложны и содержат ряд последовательных или одновременно протекающих стадий. В прошлом было накоплено много экспериментальных данных об отдельных реакциях, а в настоящее

время вновь возросший интерес к этому вопросу сосредоточен на выяснении характера последовательных стадий общей реакции.

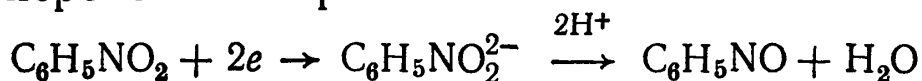
На первой стадии происходит либо прямой перенос электронов от электрода к данному органическому соединению, либо образование сольватированных электронов, либо разряд атомов водорода у поверхности электрода. Какой именно будет первая стадия и что последует дальше — это зависит, очевидно, от ряда факторов. Важную роль играет природа растворителя — применяются и водные, и безводные, и смешанные растворители. Растворитель не только влияет на первую стадию, но и изменяет состав адсорбированного слоя на поверхности электрода и вступает в химическую реакцию с образованием неустойчивого промежуточного продукта. Электрод может оказывать влияние на реакцию благодаря своей каталитической активности, а также адсорбционной способности по отношению к различным атомам и молекулам, имеющимся в растворе. Очень важное значение имеет также его водородное перенапряжение: если рассматриваемое соединение восстанавливается с трудом, то на металлическом электроде с низким перенапряжением будет выделяться водород и лишь электрод с высоким перенапряжением будет обеспечивать подвод энергии, необходимой для восстановления. Образование продукта реакции зависит также от таких факторов, как концентрация органического соединения, плотность тока, скорость перемешивания, температура, наличие в электролите кислотных, щелочных или других катализаторов, например солей титана или церия.

Довольно хорошо изучено электролитическое восстановление ароматических нитросоединений. Нитробензол восстанавливается до анилина в три стадии — через нитрозобензол и фенилгидроксиламин:

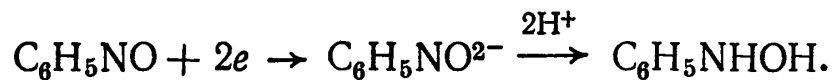


На первых двух стадиях происходит, как предполагается.

прямой перенос электрона:

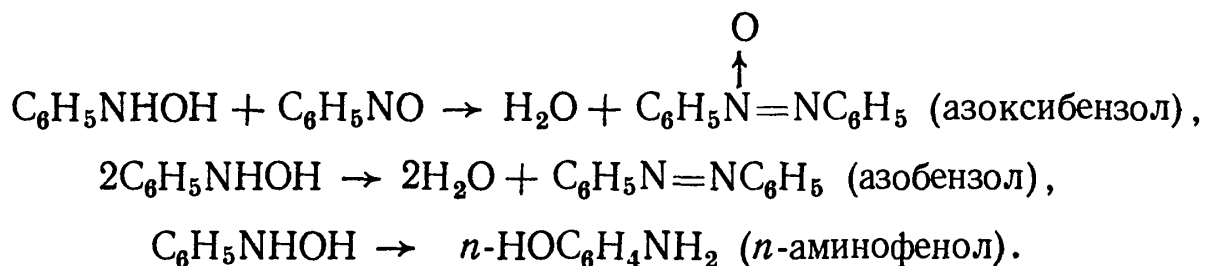


и

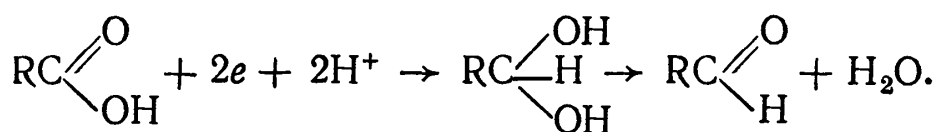


Нитрозобензол восстанавливается легче, чем нитробензол, и поэтому не накапливается в растворе, но его можно осаждавать по мере образования, если восстанавливать нитробензол в присутствии гидроксилamina и α -нафтиламина, который реагирует с ним, образуя азокраситель.

Последняя стадия — образование анилина — протекает быстро только у металлических электродов с высоким перенапряжением и представляет собой, по-видимому, восстановление атомарным водородом. При более низких потенциалах фенилгидроксилamin может в зависимости от условий принимать участие в разных побочных реакциях:



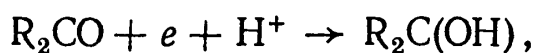
На первой стадии восстановления карбоновой кислоты образуется соответствующий альдегид:



Возможно дальнейшее восстановление альдегидов и кетонov:

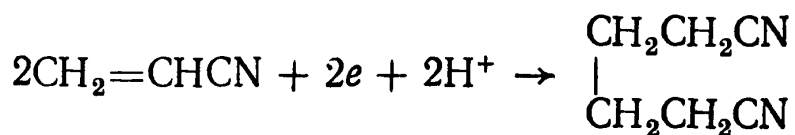


но в зависимости от величины катодного потенциала имеется еще одна возможность — образование свободного радикала:



за которым обычно следует димеризация в пинакон. Другая хорошо известная реакция гидродимеризации — про-

мышленное получение адипонитрила из акрилонитрила:



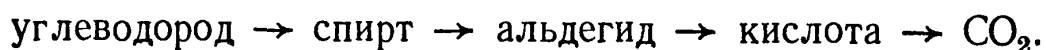
На электроде, особенно на свинцовом и ртутном, может также образовываться реакционноспособный промежуточный продукт иного типа — металлоорганическое соединение.

Электролитическое восстановление применяется также для гидрирования ненасыщенных соединений, удаления атомов галогена (например, $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$) и десульфирования ароматических соединений. Электрохимически получая реакционноспособные компоненты в соответствующем растворе подходящих реагентов, можно синтезировать весьма разнообразные органические вещества.

См. также [2, 18]; Specialist Periodical Reports, Electrochemistry, 2 (1972).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как метод синтеза электролитическое окисление, по-видимому, пока еще менее распространено, чем электролитическое восстановление. Алифатические углеводороды можно окислять по следующей схеме:



Для обеспечения достаточно высокого выхода нужного продукта необходим тщательный контроль за соблюдением оптимальных условий; кроме того, во многих случаях более эффективны другие, хорошо апробированные химические методы.

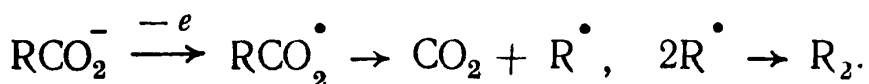
Как и в случае электролитического восстановления, сведения, накопленные ранее, в настоящее время дополняются более глубокими исследованиями механизма реакции. Первой стадией окисления может быть прямой перенос электрона с образованием иона карбония или свободного радикала, который затем реагирует с другой атомной или молекулярной частицей адсорбированного слоя. На первой стадии может идти и прямое окисление «переносчика» («медиатора»), скажем иона марганца(II) или

другого вещества, легко вступающего в обратимую реакцию окисления — восстановления. Кроме того, какую-то роль играет растворитель: в водной среде ион OH^- способен терять электрон, превращаясь в радикал $\text{OH}\cdot$, который затем дает перекись водорода или адсорбированный атом кислорода или же реагирует непосредственно с органическим веществом. Наконец, в случае электрода из двуокиси свинца, который часто применяется как анод, в процессе окисления принимает участие сама поверхность электрода.

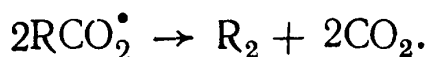
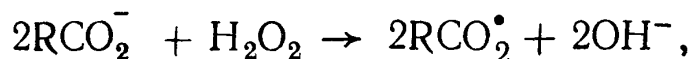
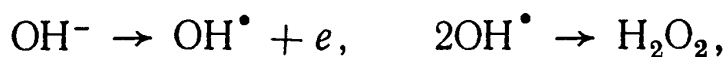
Давно известен такой процесс анодного окисления, как синтез углеводородов по Кольбе, примером которого может служить электролиз раствора ацетата щелочного металла с образованием этана:



Это общая реакция; для получения углеводорода можно брать и смесь двух кислот. Метод непригоден в случае ароматических и дикарбоновых* кислот, так как на выход реакции оказывают сильное влияние заместители. Реакция протекает и в водных, и в неводных средах по следующей схеме:



Однако некоторые особенности реакции в водном растворе, по-видимому, указывают на то, что в ней участвуют радикалы гидроксила или перекись водорода соответственно механизму типа



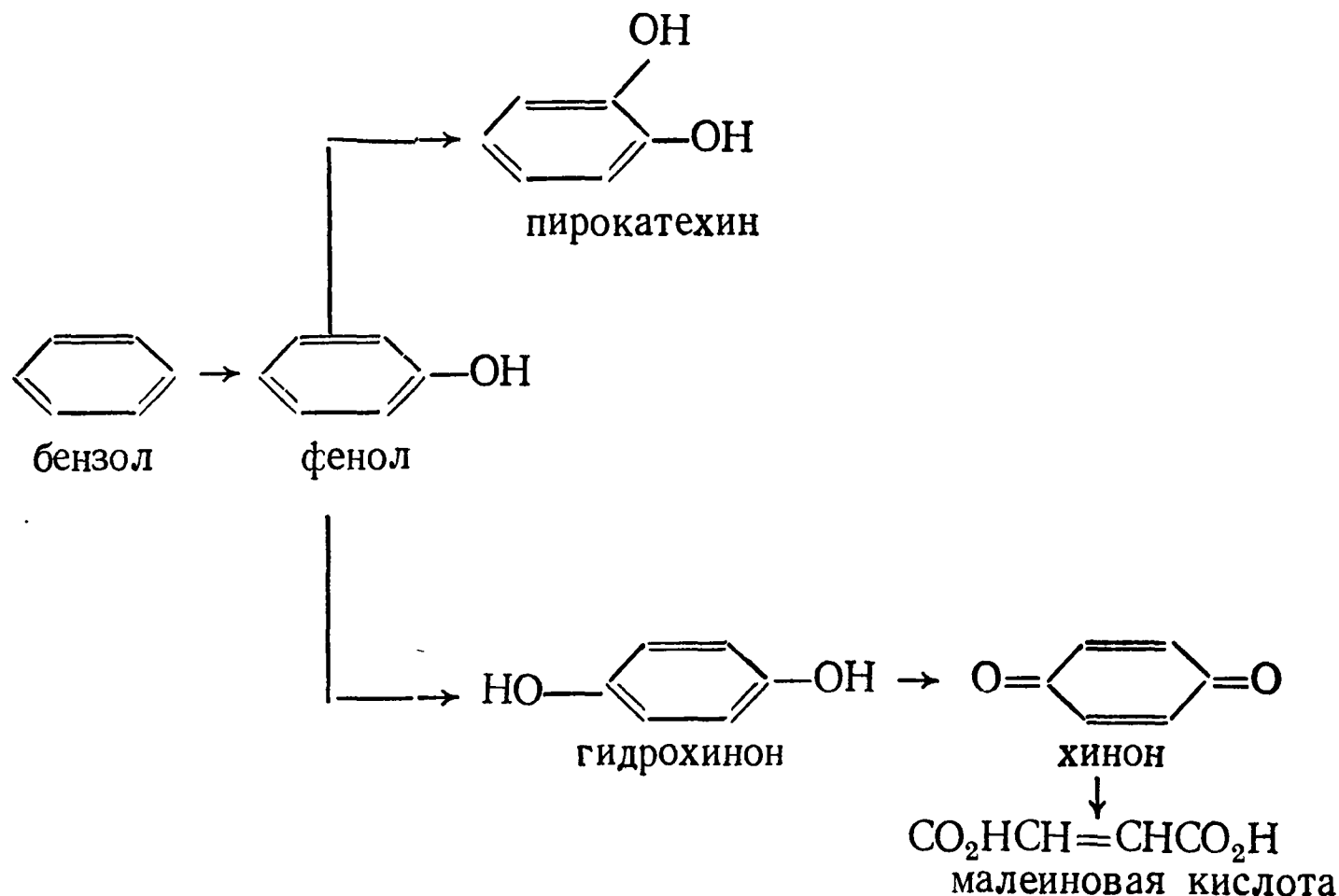
Это так называемая «перекисная теория»**.

* Однако моноэфиры дикарбоновых кислот вступают в реакцию Кольбе; таким образом в промышленности получают себациновую кислоту из адипиновой. — *Прим. ред.*

** В настоящее время эта теория практически полностью вышла из употребления. — *Прим. ред.*

Реакция синтеза по Кольбе протекает при высоком анодном потенциале.

Анодное окисление ароматических соединений можно проиллюстрировать на примере бензола:



На аноде можно также проводить галогенирование и другие реакции замещения. В промышленных масштабах такой метод применялся для получения иодоформа из этанола и KI. Процесс протекает при потенциале системы I₂—I⁻, так что первая стадия представляет собой, по видимому, разряд аниона I⁻. Как было установлено, в последующей реакции участвует ион гипоиодита, а поэтому процесс проводят в слегка щелочной среде при контролируемом pH. Чистый иодоформ выпадает в осадок из водного раствора с хорошим выходом. Анодное галогенирование очень удобно для проведения процесса фторирования, поскольку не требует элементарного фтора.

См. также [2, 18]; Specialist Periodical Reports, Electrochemistry, 2 (1972).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Электролитическое полирование основано на избирательном электролитическом растворении металлов: микровыступы на поверхности растворяются быстрее, чем металл во впадинах между ними. Целью полирования является получение блестящей поверхности или поверхности, пригодной для исследования под микроскопом. Поверхность, которую требуется отполировать, делают анодом; электролиты могут быть весьма разнообразными. Обычно в их состав входят хлорная, хромовая и азотная кислоты, но в некоторых случаях более подходящими оказываются растворы или расплавы солей.

Метод еще не полностью изучен, но, по-видимому, можно считать установленным, что электрополирование наиболее эффективно тогда, когда анодное растворение металла определяется диффузией. По мере растворения металла у поверхности анода возникает слой раствора с высокой концентрацией, в связи с чем на поверхности образуется пленка труднорастворимой соли или окисла, которая еще больше препятствует диффузии ионов в глубь раствора. В таких условиях скорость диффузии вблизи выступов значительно выше, нежели в углублениях, что и приводит к эффекту полирования.

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Титрование проводят для определения количества одного вещества, химически эквивалентного известному количеству другого вещества в хорошо изученной реакции, по изменению того или иного свойства раствора. Равновесие реакции должно быть сильно сдвинуто, чтобы достижение точки эквивалентности сопровождалось большим и резким изменением концентрации одного из реагентов. Когда реакция пройдет достаточно полно для того, чтобы произошло изменение свойства, выбранного для наблюдения, отмечается «конечная точка» титрования. Существуют химические индикаторы, указывающие на изменение рН или окислительного потенциала. Поскольку визуальные индикаторы не всегда достаточно эффективны (например, в случае окрашенных растворов), были разрабо-

таны инструментальные методы определения конечной точки. Широко применяются *амперометрическое титрование* (см.), *кондуктометрическое титрование* (см.) и *потенциометрическое титрование* (см.). Эти методы позволяют использовать для титриметрического анализа реакции, непригодные при других методах титрования.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Катионы практически всех металлов разряжаются при потенциалах, близких к их равновесным значениям, однако железо, никель и ряд других переходных металлов имеют значительное *активационное перенапряжение* (см.). Структура получаемых осадков сильно зависит от условий электролиза. Если отсутствуют факторы, препятствующие процессу осаждения, то наблюдается тенденция к образованию четкой кристаллической структуры, которая как бы повторяет кристаллическую структуру металла-подложки. Энергичное перемешивание раствора электролита, повышение температуры раствора, использование простых (не комплексных) солей металлов в довольно высокой концентрации способствуют образованию осадка подобного типа. Однако при наличии факторов, мешающих процессу электроосаждения, наблюдается тенденция к образованию мелкозернистого микрокристаллического осадка. Если необходимо получить именно такой осадок, то в качестве электролита используют комплексные соли металлов, добавляют в раствор неэлектролиты, которые сильно адсорбируются на поверхности, или же работают при высоких плотностях тока и значительных перенапряжениях.

Если в электролите имеются два или более сорта катионов, то возможен их одновременный разряд. Это происходит в том случае, когда потенциалы осаждения катионов близки между собой (в данных условиях), что может привести к *электроосаждению сплавов* (см.). Наиболее часто, однако, вторым катионом является ион водорода, и разряд водорода происходит одновременно с разрядом иона металла. Долю тока, соответствующую каждому из этих процессов, можно рассчитать, если известны кривые ток — потенциал для каждого из двух процессов в отдельности. При этом надо помнить, что вид кривой, соответст-

вующей выделению H_2 , зависит от природы катода, а также от pH раствора. Рис. Э.4 иллюстрирует осаждение цинка из нейтрального раствора сульфата цинка. В точке пересечения двух кривых выход по току для процесса

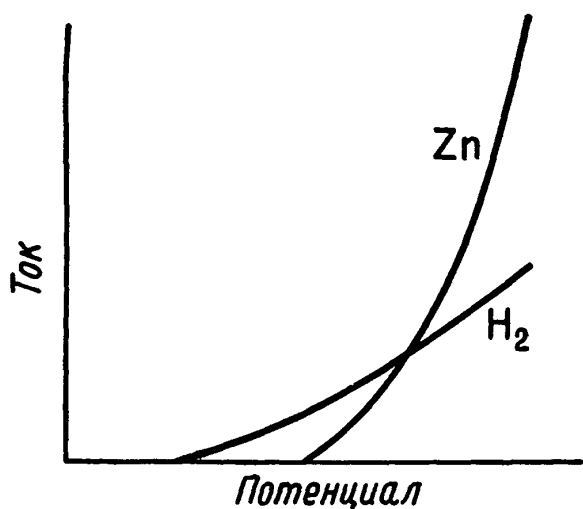


Рис. Э.4. Парциальные поляризационные кривые цинка и водорода при их одновременном разряде.

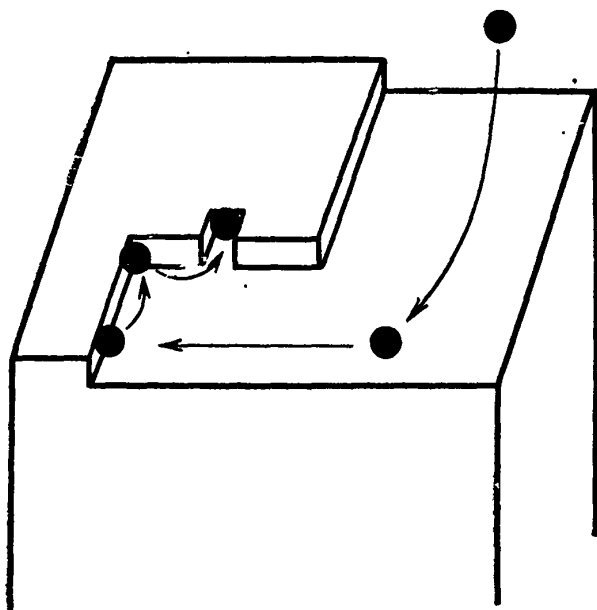


Рис. Э.5. Стадии процесса осаждения иона металла.

осаждения цинка составляет 50%, однако при более высоких плотностях тока эта величина значительно больше.

Механизм разряда иона металла включает несколько стадий, как это показано на рис. Э.5. Вначале катионы металла, окруженные гидратной оболочкой, находятся в растворе; на последней стадии процесса ион металла занимает уже стабильное положение в металлической решетке, однако все еще имеет частично ионный характер, так как в течение некоторого времени сохраняется делокализованная связь с металлической решеткой. На промежуточных стадиях процесса ион вначале адсорбируется на поверхности в виде адииона и затем постепенно продвигается в положение, при котором он уже прочно связан со структурой нижележащего слоя металла; при этом он постепенно теряет молекулы воды из гидратной оболочки или лиганды. Стадией, определяющей скорость всего процесса, по крайней мере в некоторых случаях, является стадия миграции адииона в точку роста, т. е. в то место,

которое он будет занимать в кристаллической решетке.

См. также Электровесовой анализ; Гальваностегия; Электролитическая очистка (рафинирование).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Для нанесения электролитических покрытий из сплавов чаще всего применяется латунь, которую из цианистой ванны можно осаждать с любым отношением составных частей (Cu и Zn). Можно также получать поверхностные покрытия из сплавов меди и кадмия или олова, цинка и никеля.

Общие требования такие же, как и в случае *гальваностегии* (см.) простых металлов, но в данном случае, чтобы не допустить изменения состава сплава, необходим более тщательный контроль за ванной. Оптимальный рабочий режим и оптимальный состав ванны определяются экспериментально. Потенциалы разряда обоих металлов в рабочем режиме, естественно, должны быть очень близкими, но стандартные потенциалы отдельных металлов не могут служить надежными ориентирами, поскольку растворы очень сложные, а перенапряжение зависит от наличия второго металла на поверхности катода.

ЭЛЕКТРООСМОС

Электроосмос — это одно из *электрокинетических явлений* (см.): если подать напряжение к концам капиллярной трубки, заполненной электролитом, или на перегородку из тонко измельченного материала (которую можно рассматривать как пучок капилляров), то наблюдается движение жидкости. Данное явление обратное *электрофорезу* (см.), при котором частицы движутся в неподвижной жидкости. Электроосмос можно исследовать в приборе, схематически изображенном на рис. Э.6. В средней части трубки, заполненной жидкостью, имеется перегородка из тонко измельченного материала; на каломельные электроды подается напряжение, равное, скажем, 200 В. Скорость движения жидкости определяется по перемещению пузырька воздуха в капилляре.

Электроосмос обусловлен наличием *двойного электри-*

ческого слоя (см.) на границе раздела, и если границу раздела принимать плоской (кривизна пренебрежимо мала по сравнению с толщиной диффузного двойного слоя), то ее можно рассматривать как плоский конденсатор.

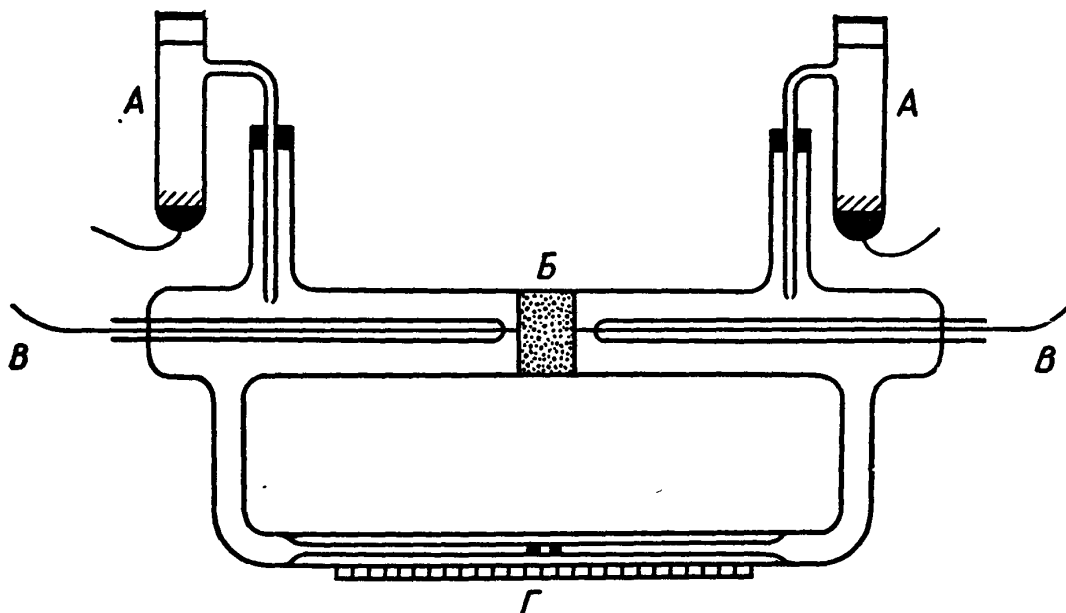


Рис. Э.6. Электроосмотическая ячейка.

A, A — каломельные электроды; *B* — пористая перегородка из тонко измельченного материала; *B, B* — провода, идущие к сетчатым платиновым электродам; *Г* — пузырек воздуха и шкала.

В стационарных условиях внешняя электрическая сила должна уравновешивать силу трения. Вязкость жидкости η равна силе, действующей на единицу площади при градиенте скорости, равном единице. У самой стенки скорость жидкости равна нулю и градиент скорости можно записать в виде v/x^{-1} , где x^{-1} — толщина диффузного двойного слоя, а v — скорость. Если суммарная плотность заряда двойного слоя равна σ Кл/м², то напряжению X соответствует электрическая сила $X\sigma$. Приравнявая ее силе трения $\eta v/x^{-1}$, получаем

$$u = v/X = \sigma x^{-1}/\eta, \quad (1)$$

т. е. скорость, соответствующую единичному градиенту потенциала. Пользуясь формулой для напряжения на плоском конденсаторе, можно написать

$$\zeta = \frac{4\pi x^{-1}\sigma}{\epsilon},$$

где ζ — электрокинетический потенциал на границе раз-

дела. Комбинируя данное выражение с соотношением (1), получаем

$$u = \zeta \varepsilon / 4\pi\eta.$$

Если толщина перегородки равна l , ее полное эффективное поперечное сечение равно A , а напряжение на ней равно E , то объем жидкости, переносимой за единицу времени, равен

$$V = A\zeta\varepsilon E / 4\pi\eta l. \quad (2)$$

Величину A невозможно точно измерить, но если измерить ток I , проходящий во время опыта, и при помощи двух сетчатых платиновых электродов (которые также удерживают перегородку в нужном положении) определить проводимость жидкости κ , то можно написать

$$I = E / \text{сопротивление} = E\kappa A / l.$$

Исключив на основании этого соотношения величины A и l из равенства (2), получим

$$V = \zeta \varepsilon I / 4\pi\eta\kappa,$$

откуда можно найти ζ .

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ *

Электрическая проводимость — величина, обратная электрическому сопротивлению. Сопротивление R проводника прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади поперечного сечения A :

$$R = \rho (l/A), \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление. Удельная проводимость есть величина, обратная удельному сопротивлению: $\kappa = 1/\rho$.

* В отечественной литературе утвердились два термина для обозначения этого понятия — электропроводность и электрическая проводимость. Первый обычен для работ по электрохимии растворов, второй употребляется в словосочетаниях «ионная (или электронная) проводимость», «собственная (или примесная) проводимость» и т. п. — *Прим. ред.*

Растворы электролитов, подобно другим проводникам, подчиняются закону Ома:

$$I = E/R, \quad (2)$$

где I — ток (в А), E — э. д. с. (в В) и R — сопротивление проводника (в Ом). Комбинируя уравнения (1) и (2), получим

$$EA/\rho l = E \times A/l = I. \quad (3)$$

Если принять E , A и l равными единице, то в этом случае удельная проводимость численно равна току (в А), про-

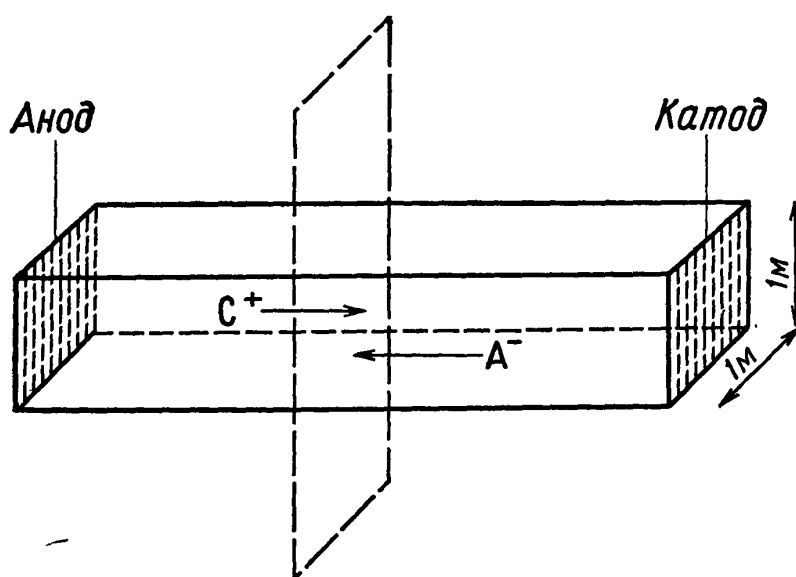


Рис. Э. 7. Диаграмма, поясняющая проводимость электролита.

ходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Рассмотрим слой электролита с поперечным сечением 1 м^2 , к которому приложен градиент потенциала 1 В/м (рис. Э.7). Ток зависит от числа и скорости ионов в растворе, а также от количества переносимых ими зарядов. В этом процессе участвуют все ионы; полный ток обусловлен двумя эффектами: миграцией катионов по направлению к катоду и движением отрицательно заряженных ионов в противоположном направлении. Если катион C , несущий z_C единиц заряда, присутствует в растворе в концентрации c_C моль/ м^3 , то на 1 м длины слоя будет приходиться c_C молей этого катиона. Если же под действием единичного градиента потенциала скорость катионов рав-

на u_C м/с, то через некоторую плоскость, перпендикулярную направлению тока, за одну секунду пройдет $c_C u_C$ молей. Один моль соответствует 96 490 z_C Кл, так что вклад катионов в ток составит 96 490 $z_C c_C u_C$ А. Согласно уравнению (3), удельная электропроводность определяется суммой всех таких вкладов, следовательно,

$$\kappa = (96\,490\, z_C c_C u_C + 96\,490\, z_A c_A u_A + \dots) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}. \quad (4)$$

Значения u_C , u_A ... равны примерно $5 \cdot 10^{-6}$ м/с. Мольную ионную электропроводность удобно выражать через

$$\Lambda_i = 96\,490 z_i u_i. \quad (5)$$

Тогда общее уравнение для удельной электропроводности раствора принимает вид

$$\kappa = \sum c_i \Lambda_i \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}, \quad (6)$$

где суммирование проводится по всем присутствующим в растворе ионам. Это — исходное уравнение для большинства расчетов удельной электропроводности. Если в растворе присутствует только один электролит СА, диссоциирующий на один катион и один анион, то уравнение (6) можно записать следующим образом:

$$\kappa = c_i (\Lambda_C + \Lambda_A) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}. \quad (7)$$

Удельная электропроводность зависит от ионной концентрации и стремится к нулю при разбавлении раствора.

На практике во многих случаях удобнее пользоваться мольной электропроводностью, которая равна удельной электропроводности, умноженной на объем (в куб. метрах), содержащий 1 моль электролита, т. е. деленной на c . Из уравнения (7) получим

$$\Lambda = c_i (\Lambda_C + \Lambda_A) / c \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^3 \cdot \text{ моль}^{-1}. \quad (8)$$

В отличие от удельной электропроводности мольная электропроводность зависит не непосредственно от концентрации, а от двух величин, меняющихся с концентрацией. В случае электролита, не полностью диссоциированного на ионы, она зависит от c_i/c , т. е. от степени диссоциации электролита. Последнюю обычно обозначают через α , и об-

щее уравнение мольной электропроводности для слабого электролита имеет вид

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_C - \Lambda_A) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (9)$$

Кроме того, мольная электропроводность зависит от ионных электропроводностей, которые изменяются с концентрацией. В случае полностью диссоциированного электролита остается только эта зависимость, и поэтому можно написать

$$\Lambda = (\Lambda_C + \Lambda_A) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Степень диссоциации электролита возрастает при уменьшении концентрации (следствие закона действия масс для любого процесса диссоциации). Поэтому при бесконечном разбавлении мольная электропроводность будет иметь конечное значение:

$$\Lambda^\infty = (\Lambda_C^\infty + \Lambda_A^\infty). \quad (10)$$

Эти предельные электропроводности соответствуют идеальному случаю, когда ионы сильно удалены друг от друга и не взаимодействуют между собой.

Соотношение между κ , Λ и Λ^∞ станет более понятным, если рассмотреть такую же ячейку, как и на рис. Э.7, с параллельными электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга, причем площадь поперечного сечения электродов (и объем ячейки) неограниченна. Если в ячейку залить 1 м³ раствора, содержащего 1 моль электролита, то ток будет пропорционален величине Λ (или κ , поскольку при $c = 1$ эти величины совпадают). Если после этого в ячейку постепенно добавлять воду, то величина κ (плотность тока) будет падать, и по мере приближения концентрации к нулю κ также будет стремиться к нулю. Но между электродами все еще будет находиться 1 моль электролита, и величина Λ будет фактически возрастать, так как в более разбавленных растворах движущиеся ионы испытывают меньшее задерживающее влияние других ионов и к тому же возрастает степень ионизации электролита. В пределе бесконечного разбавления проводимость достигает максимальных значений, даваемых формулой (10).

Большинство литературных данных приводится в системе единиц СГС; в этой системе κ (удельная электропроводность) имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Чтобы перевести удельную электропроводность в систему единиц СИ, нужно умножить ее на 10^2 .

Кроме того, раньше количество ионов выражалось не в молях, а в грамм-эквивалентах, причем 1 грамм-эквивалент соответствует 1 фарадею электричества. Поэтому концентрации давались в г-экв/дм³ и рассматривалась эквивалентная, а не мольная электропроводность. Чтобы перевести эквивалентную электропроводность в мольную, нужно разделить ее на 10^4 и умножить на зарядовое число ионизованной молекулы [например, 6 для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$].

Соответствующие величины в обеих системах единиц приведены ниже для водного раствора хлорида магния (бесконечное разбавление) при 298,15 К (эквивалентная и мольная электропроводности обозначены одним и тем же символом Λ):

Эквивалентная электропроводность Λ ,
 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$

MgCl_2	129,3
Mg^{2+}	53,0
Cl^-	76,3

Мольная электропроводность Λ ,
 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

MgCl_2	$258,6 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$106,0 \cdot 10^{-4}$
Cl^-	$76,3 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$	$129,3 \cdot 10^{-4}$

Измерения

Измеряют сопротивление раствора в соответствующей ячейке для измерения электропроводности на переменном токе, что позволяет устранить влияние электродных реакций. Для того чтобы измерения давали истинную удельную электропроводность, ячейку градуируют по стандартному раствору (см. *стандартные растворы для электропроводности*).

Для измерений обычно пользуются мостом Уитстона (рис. Э. 8). Источник переменного тока S представляет собой генератор синусоидального напряжения с частотой в интервале, например, 500—5000 Гц. Детектором тока D могут служить телефонные наушники, микроамперметр

с выпрямителем или электронно-лучевой осциллограф. В два плеча моста включаются ячейка C и калиброванный магазин сопротивлений R ; два других плеча — участки проволочного реохорда с сопротивлениями r_1 и r_2 (G — скользящий контакт). Если бы все перечисленные компо-

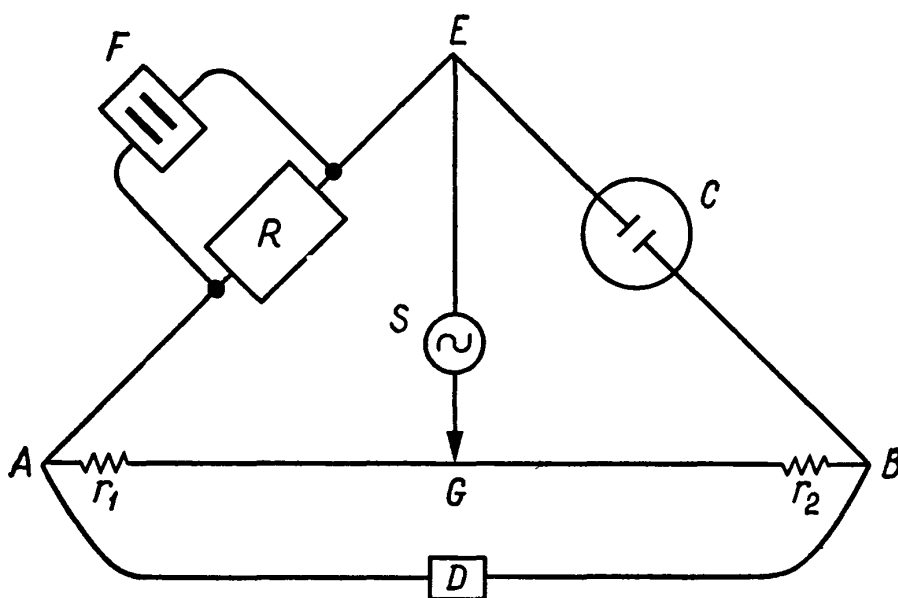


Рис. Э.8. Мост для измерения электропроводности.

ненты моста обладали только активным сопротивлением, то мост можно было бы сбалансировать, подбирая и регулируя сопротивления так, чтобы детектор показывал отсутствие тока в его «диагонали». Отсутствие тока означало бы, что мгновенный потенциал точек A и B одинаков и падение напряжения на R и r_1 равно падению напряжения на C и r_2 . Из этого следует, что

$$\frac{R}{r_1} = \frac{\text{сопротивление ячейки } C}{r_2}, \text{ т. е. сопротивление ячейки}$$

$$C = \frac{Rr_2}{r_1}.$$

Балансировка моста переменного тока осложняется влиянием индуктивностей и емкостей. Влияние индуктивности можно свести к минимуму, правильно выбрав промежутки в резисторных катушках и применив в них безындуктивную намотку. У ячейки всегда имеется емкость, состоящая из трех слагаемых: а) емкости двойного электрического слоя у поверхности электродов; б) емкости

между ячейкой и окружающим ее термостатом; эту емкость можно уменьшить, взяв для термостата вместо воды легкое масло; в) емкости между раствором в ячейке и проводами, подходящими к электродам; эту емкость можно уменьшить, увеличив расстояние между проводами. Для того чтобы сбалансировать остаточную емкость, параллельно R включают переменный конденсатор F . Теперь нужно добиваться очень четкого уменьшения сигнала детектора до нуля путем одновременной регулировки G и F . Для проверки правильности балансировки следует повторить измерения на другой частоте, поскольку мешающие эффекты зависят от частоты. Если детектором служат телефонные наушники, то нужно работать в частотном интервале 1000—2500 Гц, в котором чувствительность человеческого уха максимальна. Другие детекторы пригодны для более широкого интервала частот.

Точные измерения по схеме, представленной на рис. Э. 8, можно проводить, взяв в качестве детектора телефонные наушники, а в качестве ветви AB — метровый реохорд с концевыми надставками из проволоки высокого сопротивления (в точках A и B) для увеличения эффективной длины реохорда до 10 м и более. Контакт G можно выполнить в виде плексигласового блока с прикрепленной к

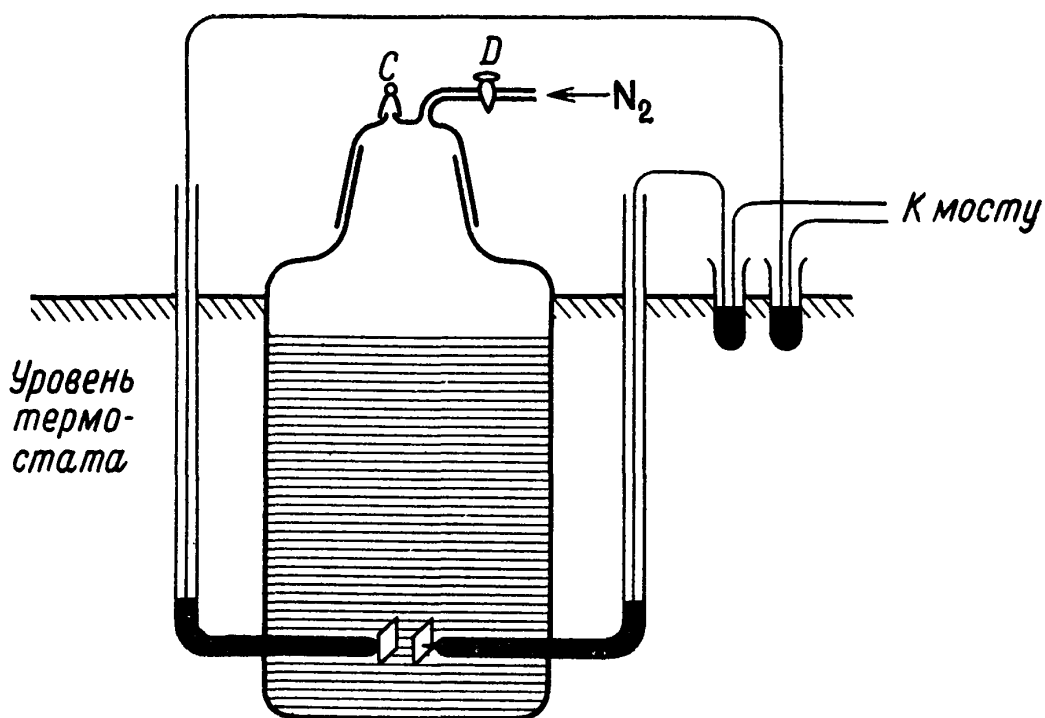


Рис. Э.9. Ячейка для измерения электропроводности разбавленных растворов.

нему тонкой проволокой, лежащего на проволоке реохорда; подобное устройство позволяет отсчитывать положение контакта при балансе с точностью до 1 мм. Такая точность измерения выше той, с которой измеряются концентрация и температура. Однако в продаже имеются

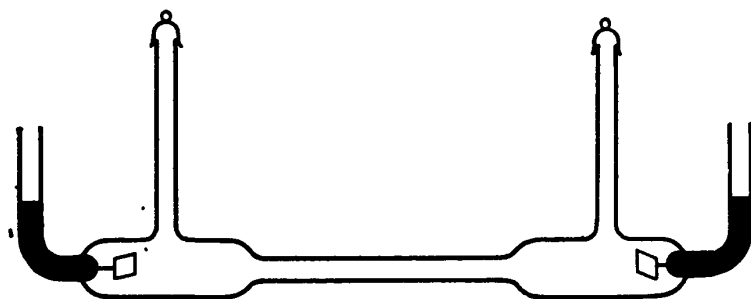


Рис. Э.10. Ячейка для измерения электропроводности хорошо проводящих растворов.

и более сложные мосты, в которых все элементы схемы экранированы и предусмотрено «вагнеровское заземление», т. е. устройство, которое позволяет для устранения наводок сводить при балансе потенциал точек *A* и *B* к потенциалу земли.

Конструкция ячейки для измерения электропроводности должна соответствовать интервалу измеряемого сопротивления. Желательно, чтобы это сопротивление лежало в пределах от 500 до 5000 Ом. В случае сильно разбавленных растворов удобно использовать модифицированную ячейку Хартли—Баррета, показанную на рис. Э. 9. В этой ячейке сначала измеряют электропроводность растворителя, так что можно применить *поправку на электропроводность растворителя* (см.). Затем через отверстие *C* приливают раствор вещества из бюретки, а давление очищенного воздуха или N_2 регулируют при помощи крана *D*. Уровень жидкости в ячейке должен быть достаточно высоко над электродами, чтобы не искажалась величина измеряемого сопротивления. С этой целью на стенке сосуда делают соответствующую метку. Чтобы уменьшить погрешности, обусловленные поляризацией, обычно пользуются платинированными электродами.

В случае растворов с более высокой проводимостью применяют ячейку типа изображенной на рис. Э.10.

Для кондуктометрического титрования можно использовать погружные электроды.

При повышении температуры на один градус электропроводность электролитов увеличивается более чем на 2%, а поэтому необходим тщательный контроль за температурой термостата. Кроме того, чтобы свести к минимуму тепловыделение внутри ячейки, измерения нужно проводить быстро и при малых токах. Далее, необходимо предотвратить теплообмен между электродами и мостом; для этого ячейку соединяют проводами с наполненными ртутью трубками, погруженными в термостат, и присоединяют трубки ко внешней цепи. Следует учитывать сопротивление проводов.

См. также [7, 13, 26].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Разбавленные растворы солей

Электропроводность растворов можно измерять с высокой точностью даже при крайне малой их концентрации; этим отчасти объясняется важное значение электропроводности в исследовании электролитов. На рис. Э. 11 представлены некоторые данные для 1:1-зарядных солей при 291 К; аналогичный график может быть построен и на основании других данных, полученных при 298 К. При концентрации около 0,002 моль/дм³ график зависимости измеренных значений Λ от $c^{1/2}$ представляет собой прямые линии, что согласуется с требованиями теории межионного взаимодействия Дебая—Хюккеля—Онзагера. Эти линии различаются лишь по наклону: он тем больше, чем выше Λ ; и в этом отношении они количественно согласуются с уравнением Онзагера (см. *уравнения электропроводности*). Согласие с теоретическим уравнением показывает, что 1:1-соли полностью диссоциированы на ионы. При высоких концентрациях линии графика изгибаются вверх от оси концентрации и различие между ними становится более заметным; в некоторых случаях имеются указания на то, что при увеличении концентрации усиливается тенденция к образованию ионных пар.

В случае солей, содержащих многозарядные ионы,

аналогичные линии графика имеют больший наклон, что обусловлено более значительными межмолекулярными силами, однако и здесь наблюдается очень хорошее согласие с

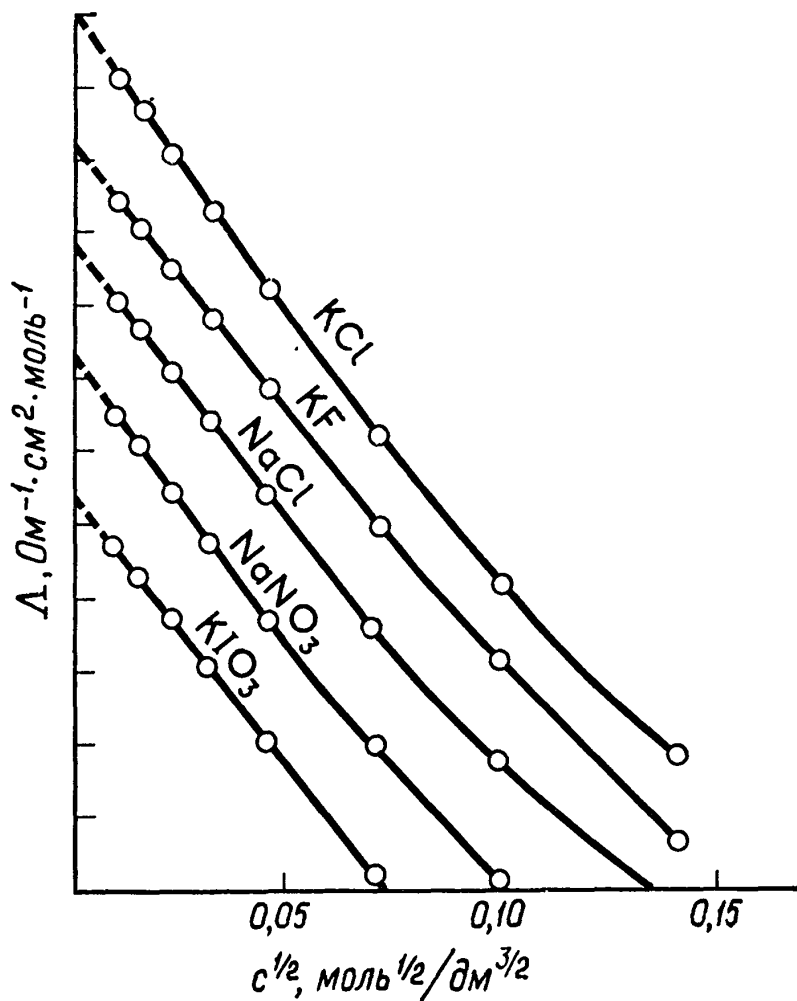


Рис. Э. 11. Молярные электропроводности 1:1-зарядных солей в воде при 291 К.

уравнением Онзагера не только для хлоридов щелочно-земельных металлов и некоторых других 2:1-зарядных солей, но даже и для хлоридов лантана и редкоземельных металлов. Для сульфатов натрия и калия экспериментальные наклоны чуть больше теоретических, а для большинства солей, содержащих многозарядные ионы, обнаруживаются отклонения от теории. На рис. Э. 12 приведены некоторые примеры таких солей, а также соль двухзарядного иона CuSO_4 . Сильно искривленные линии более характерны для слабых электролитов, и отклонения такого рода объясняются неполной диссоциацией. Такие отклонения чаще встречаются, конечно, в случае многозарядных солей; о них говорится также в статьях, посвященных

ионной паре (см.) и теории ионной ассоциации Бьеррума (см.).

Данные по электропроводности имеются и для растворов солей значительно более высоких концентраций, чем

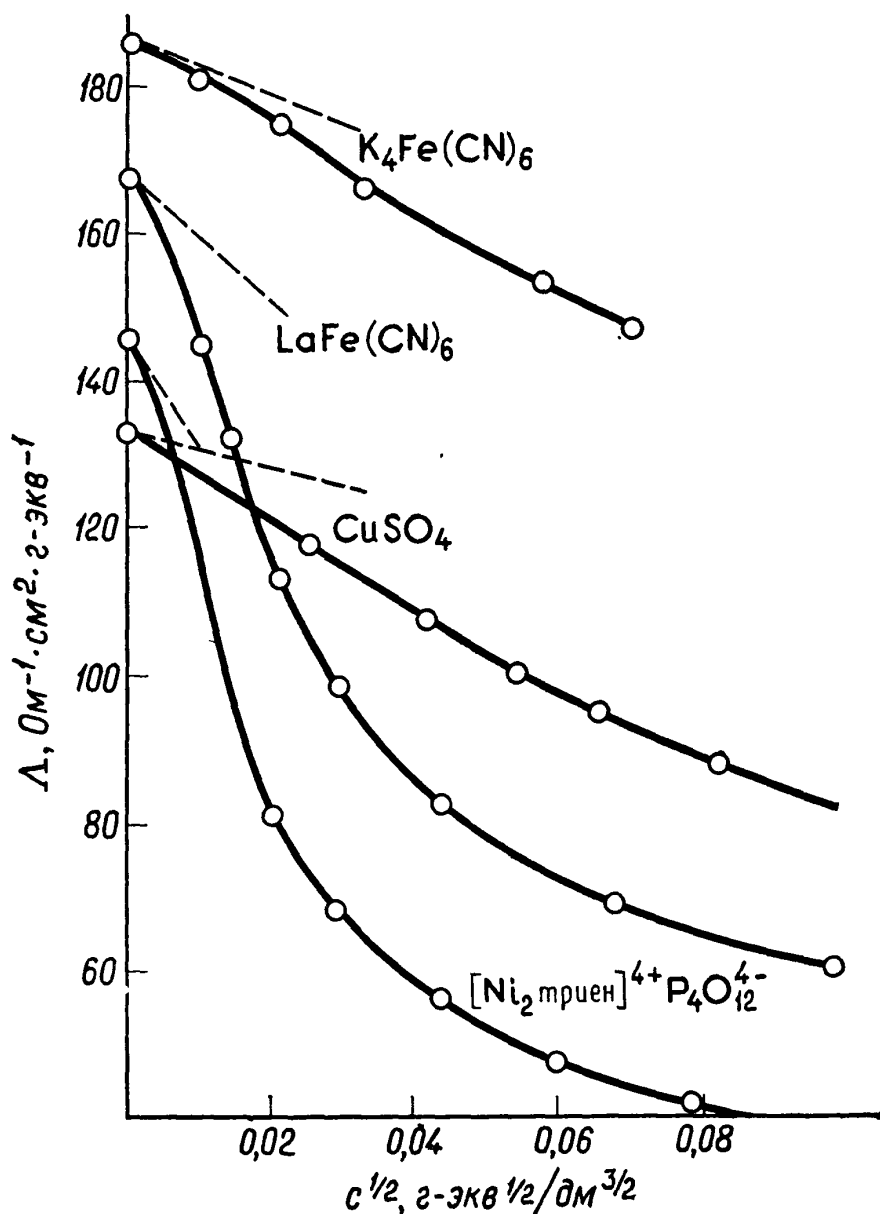


Рис. Э.12. Эквивалентные электропроводности некоторых многозарядных солей в воде при 298 К.

Пунктирные линии — наклоны, рассчитанные по уравнению Онзагера.

в приведенных примерах, но из-за отсутствия теории концентрированных ионных растворов их интерпретация затруднительна.

Слабые электролиты

Измерения электропроводности — очень чувствительный метод определения степени диссоциации слабого электро-

лита. В особенности это относится к бинарному соединению, такому, как кислота HX ; для многоосновных кислот, например H_3PO_4 , в ионизационном равновесии участвует целый ряд ионов, и поэтому интерпретация данных измерения их электропроводности довольно сложна.

В качестве примера рассмотрим раствор уксусной кислоты, который при 298 К имеет мольную электропроводность $27,20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует концентрации $3,441 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Величину электропроводности, соответствующую бесконечному разбавлению, нельзя найти путем экстраполяции, но данные по электропроводности для натриевой соли при сильном разбавлении подчиняются уравнению Онзагера и могут быть экстраполированы, давая $\Lambda^\infty(\text{NaAc}) = 91,00$. Комбинируя это значение с известными значениями $\Lambda^\infty(\text{H}^+) = 349,81$ и $\Lambda^\infty(\text{Na}^+) = 50,10$, получим

$$\begin{aligned} \Lambda^\infty(\text{HAc}) &= \Lambda^\infty(\text{NaAc}) + \Lambda^\infty(\text{H}^+) - \Lambda^\infty(\text{Na}^+) = \\ &= 390,71 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Значение Λ для раствора уксусной кислоты указанной концентрации составляет около 7% этой величины, так что даже при $c = 0,003 \text{ моль/дм}^3$ степень диссоциации уксусной кислоты невелика. Чтобы найти степень диссоциации α кислоты, необходимо учесть то обстоятельство, что электропроводности ионов водорода и ацетата зависят от концентрации ионов αc . Согласно уравнению Онзагера, сумма ионных электропроводностей определяется как

$$\Lambda = 390,71 - 149,86 (\alpha c)^{1/2}.$$

Поэтому при $c = 0,003441$ имеем

$$\alpha = 27,20 / [390,71 - 149,86 (\alpha c)^{1/2}]. \quad (1)$$

Это уравнение проще всего решать методом последовательных приближений. Полагая в левой части уравнения (1) α равным $27,20/390,71$, из правой части получим $\alpha = 27,20/388,39 = 0,07003$, которое не изменяется в следующем приближении. Теперь можно вычислить K' :

$$\begin{aligned} K' &= \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,07003)^2 \cdot 3,441 \cdot 10^{-3}}{0,92997} = \\ &= 1,815 \cdot 10^{-5}. \end{aligned} \quad (2)$$

Однако K' не является истинной константой диссоциации, поскольку поведение ионов в растворе отличается от идеального и необходимо учитывать их коэффициенты активности. Последние можно вычислить по *уравнению Дебая—Хюккеля* [15], согласно которому

$$\lg \gamma(\text{H}^+) \gamma(\text{Ac}^-) = -1,02 (0,07003 \cdot 3,441 \cdot 10^{-3})^{1/2}. \quad (3)$$

Комбинируя уравнения (2) и (3), получим точную константу диссоциации:

$$\gamma(\text{H}^+) \gamma(\text{Ac}^-) \alpha^2 c / (1 - \alpha) = 1,750 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Уравнение Аррениуса—Оствальда, в котором не учитываются поправки на подвижность и активность, дало бы следующий ответ:

$$K = \Lambda^2 c / \Lambda^\infty (\Lambda^\infty - \Lambda) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

При этом, чем более слабым является рассматриваемый электролит, тем более точным будет приближенное уравнение Аррениуса. Поэтому в некоторых случаях нет необходимости проводить дополнительные расчеты, так как обе поправки частично компенсируют друг друга.

Электропроводность смесей

В смесях электролитов все присутствующие ионы участвуют в образовании ионной атмосферы каждого из них, и поэтому степень уменьшения электропроводности определяется их суммарной концентрацией. Для солей, содержащих ионы с разным зарядом, суммарная концентрация заменяется *ионной силой* [15], которая характеризует влияние радиуса ионной атмосферы. Ионная сила выражается как $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$, т. е. равна полусумме произведений квадрата заряда всех ионов в растворе и их концентраций.

Электропроводность смесей всегда несколько меньше аддитивной величины, соответствующей простому правилу смесей. Это объясняется тем, что при наличии в ионной атмосфере более подвижного иона уменьшается влияние времени релаксации и наоборот. Этот эффект проявляется сильнее в случае более подвижных ионов, так что в

конечном счете электропроводность уменьшается лишь незначительно.

Если электролиты не полностью диссоциированы, то при перемешивании изменяется число проводящих ионов и возникают дополнительные эффекты, которые можно

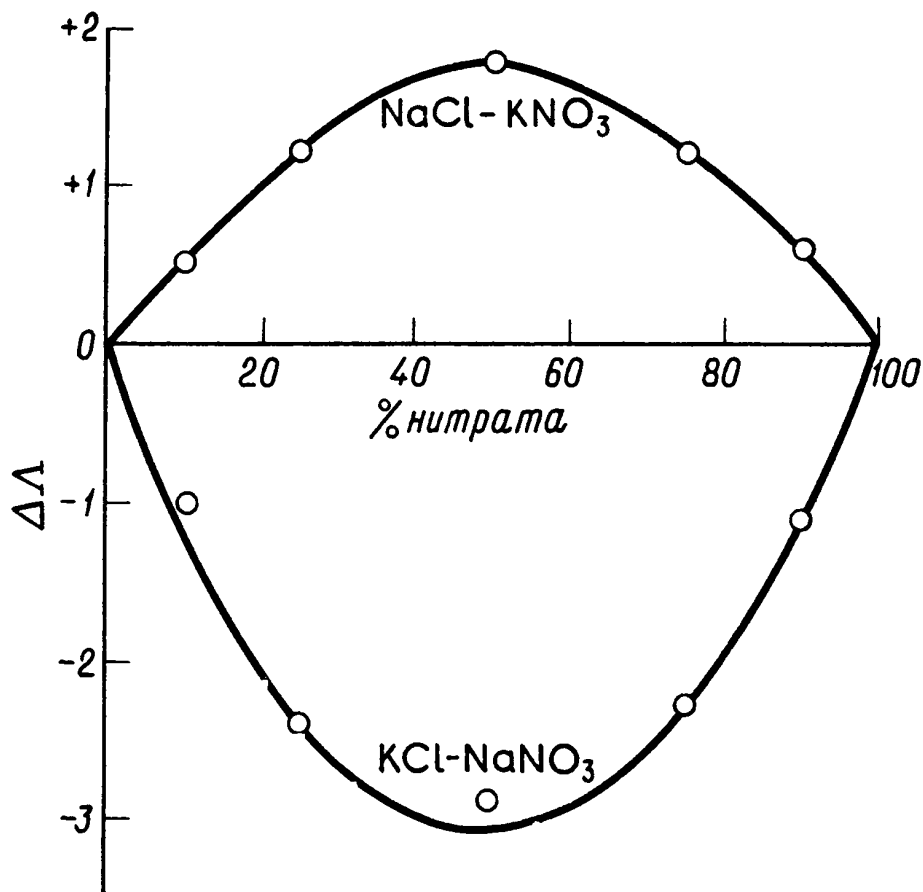


Рис. Э.13. Отклонения от аддитивности в смесях Na, K—Cl, NO₃.

рассчитать, зная константы диссоциации. Это можно проиллюстрировать (рис. Э.13) на примере смесей двух солей NaCl—KNO₃ разного состава при концентрации $c=1$ моль/дм³. Ионные пары в значительной степени образуются в растворах KNO₃, в гораздо меньшей степени—в растворах NaNO₃ и полностью отсутствуют в растворах хлоридов. Поэтому при добавлении NaNO₃ в KCl образуются преимущественно непроводящие ионные пары KNO₃, тогда как добавление KNO₃ в NaCl приводит к некоторой дальнейшей диссоциации нитрата. Плавные кривые рассчитаны по известным константам диссоциации. В случае более слабых электролитов аналогичные эффекты могут проявляться значительно сильнее.

Применения

Метод измерения электропроводности применяется при изучении кинетики реакций, в том числе очень быстрых реакций, и в других аналогичных исследованиях. Благодаря высокой чувствительности он имеет особенно важное значение при исследовании очень разбавленных растворов и при изучении смесей, в которых электролит является малой примесью. В области анализа некоторыми особыми преимуществами обладает *кондуктометрическое титрование* (см.).

См. также [6, 13, 26].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

Электропроводность растворов электролитов увеличивается при повышении частоты внешнего электрического поля*. Такой эффект обусловлен тем, что на высоких частотах релаксационный член в уравнении Дебая—Онзагера (см. *уравнения электропроводности*) уменьшается и в конце концов становится равным нулю. В случае разбавленных растворов время, необходимое для возникновения ионной атмосферы вокруг иона, составляет приблизительно 10^{-6} с. Если частота настолько велика, что период колебания ионов в растворе близок к этому значению или даже меньше его, то ионная атмосфера не успевает полностью сформироваться и тормозящие силы, связанные с наличием такой атмосферы, уменьшаются.

Количественные расчеты этого эффекта, выполненные Фалькенгагеном, были подтверждены экспериментально; в диапазоне сантиметровых длин волн релаксационный эффект почти полностью отсутствует. В качестве иллюстрации ниже приведены некоторые данные для растворов KCl при 298 К:

* Этот эффект называется эффектом Дебая — Фалькенгагена или дисперсией электропроводности. — *Прим. перев.*

**Значения электропроводности (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$)
на высоких частотах**

$10^4 c$, моль/дм ³	$\Lambda (f = 0)$	$\Lambda (f = 3,75 \text{ МГц})$
4	148,14	148,62
8	147,39	147,95
16	146,39	147,00

См. также [9, 13].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

См. Неводные растворы.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ

Символ Λ^∞ (или Λ°) обозначает максимальное теоретическое значение, к которому приближается мольная электропроводность раствора электролита, неограниченно разбавленного инертным растворителем. В начале нашего столетия Кольрауш установил, что мольная электропроводность солей в сильно разбавленных водных растворах линейно зависит от квадратного корня из концентрации. Этот закон, известный под названием «закона квадратного корня Кольрауша», противоречил *теории электролитической диссоциации Аррениуса* (см.); однако со временем он был обоснован теорией межмолекулярного взаимодействия Дебая—Хюккеля—Онзагера, согласно которой межмолекулярное взаимодействие пропорционально $c^{1/2}$.

Электропроводность при бесконечном разбавлении определяют различными путями:

а) Большинство водных растворов солей подчиняется закону квадратного корня. Строят график зависимости значений Λ от $c^{1/2}$ для концентраций, не превышающих $\sim 0,001$ моль/дм³, и полученные прямые линии экстраполируют к $c=0$. Наклон линии проверяют по уравнению Онзагера (см. *уравнения электропроводности*).

б) Измерив величину Λ при значительно бóльших концентрациях, можно вычислить Λ^∞ по формуле Шидловского; это — эмпирическое обобщение уравнения Онзагера $\Lambda = \Lambda^\infty - (a\Lambda^\infty + b) c^{1/2}$, которое после преобразования дает

$$\Lambda^\infty = \frac{\Lambda + bc^{1/2}}{1 - ac^{1/2}}. \quad (1)$$

Шидловский установил, что для некоторых солей величина, даваемая выражением (1), изменяется линейно с концентрацией вплоть до 0,1 моль/дм³. Поэтому его метод определения Λ^∞ заключается в следующем: на основании экспериментальных значений Λ строится график зависимости величины, даваемой выражением (1), от c и прямая линия экстраполируется к $c = 0$.

в) В случае электролитов, диссоциирующих не полностью, перечисленные выше методы неприменимы. Для некоторых солей, для которых тенденция к неполной диссоциации проявляется в меньшей степени, закон квадратного корня выполняется фиктивно вследствие взаимной компенсации противоположных эффектов, но экстраполяция в этих случаях ненадежна. Для всех таких электролитов значение Λ^∞ обычно находят как сумму известных значений для катиона и аниона, поскольку для более простых ионов получены точные значения на основе совместного анализа данных по удельным электропроводностям и числам переноса (см. *мольная ионная электропроводность*). Если же это невозможно, например для кислоты НХ, то находят значение Λ^∞ для такой соли, как КХ, методами, указанными в пунктах «а» и «б», и полученное значение Λ^∞ суммируют с известными значениями для H^+ и K^+ :

$$\Lambda^\infty (\text{НХ}) = \Lambda^\infty (\text{КХ}) + \Lambda^\infty (\text{H}^+) - \Lambda^\infty (\text{K}^+).$$

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕННОСТЯХ ПОЛЯ

В 1927 г. Вин установил, что электропроводность электролита изменяется при больших внешних напряжениях. В случае сильных электролитов наблюдается не очень боль-

шое увеличение электропроводности, а в случае слабых — наблюдается дополнительный эффект, который может быть значительным. Эти эффекты иногда называют первым и вторым эффектами Вина.

При нормальных условиях измерения ион движется со скоростью примерно 2 см/ч, тогда как при напряженности поля 200 кВ/см он перемещается со скоростью порядка нескольких метров в секунду. При таких экстремальных условиях ионная атмосфера не успевает образоваться в каждом новом месте нахождения иона и, следовательно, релаксационный эффект не наблюдается; поэтому электропроводность в этом случае выше той, которая определяется по уравнению Онзагера (см. *уравнения электропроводности*). Количественная теория эффектов Вина была разработана Онзагером и Уилсоном. Они показали, что для сильных электролитов сохраняется небольшой электрофоретический эффект, так что при большой напряженности поля мольная электропроводность разбавленного раствора увеличивается и стремится к значению, которое лишь немного меньше предельного значения Λ^∞ .

Второй эффект Вина легко понять, если вспомнить, что при нормальном равновесии слабого электролита ($CA \rightleftharpoons C^+ + A^-$) ионы окружены ионной атмосферой, содержащей избыток ионов противоположного знака. Под действием сильного поля ионная атмосфера разрушается и равновесие сдвигается вправо; следовательно, с увеличением напряженности поля степень диссоциации возрастает. Кроме того, при расчете константы усиленной диссоциации слабого электролита в отсутствие ионных атмосфер коэффициенты активности ионов можно принять равными единице; тем самым устраняется еще одна неопределенность, фигурирующая в измерениях ρK .

Чтобы исключить разогрев раствора при сильных полях, приходится проводить измерения в режиме очень коротких импульсов тока. Вин получал такие импульсы, разряжая конденсатор через цепь с большим декрементом затухания. Позднее Паттерсон с помощью современных методов генерирования и измерения одиночных импульсов тока получил очень точные экспериментальные данные, которые хорошо согласуются с теорией. В качестве примера можно указать на то, что степень диссоциации

$ZnSO_4$, присутствующего в концентрации $1,64 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, возрастает от «нормального» значения 0,969 до 0,994 при 200 кВ/см.

См. также [9, 13].

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

См. Расплавы солей.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофорезом называется движение заряженных диспергированных частиц в жидкости под действием внешнего

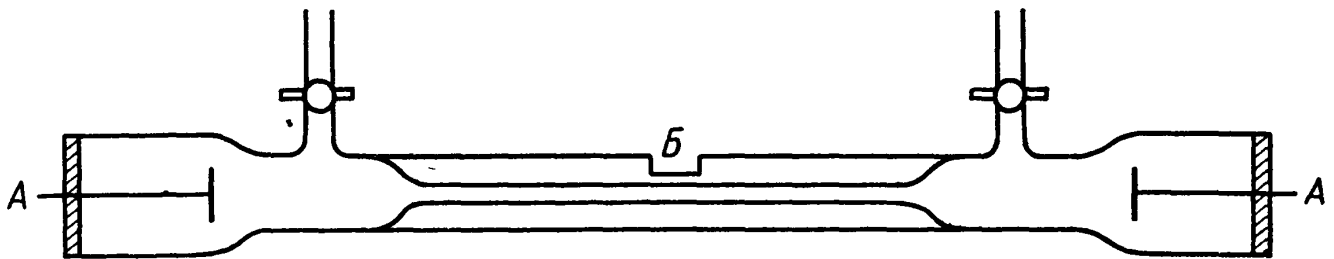


Рис. Э. 14. Микроячейка для проведения электрофореза.

А, А — электроды; Б — точка наблюдения.

электрического поля. Явление электрофореза исследовалось разными методами. В 1937 г. Тизелиус предложил для этой цели прибор, подобный тому, который применялся для определения чисел переноса *методом движущейся границы* (см.). В его приборе положение границы коллоидного раствора, движущейся к катоду или аноду, определялось теневым методом. На этом приборе были проведены первые работы по идентификации и выделению белков. При очень малых количествах материала весь опыт можно проводить на предметном столике микроскопа или ультрамикроскопа, пользуясь микроэлектродами и измеряя фактическое смещение одной частицы по градуированной шкале окуляра (рис. Э. 14).

Рассмотрим круглую микрочастицу радиусом r , движущуюся в вязкой среде. Согласно закону Стокса, она движется с постоянной скоростью

$$v = \text{сила} / 6\pi\eta r.$$

Электрическая сила, действующая на частицу, равна произведению заряда и напряженности электрического поля QX , так что подвижность частицы, т. е. скорость, отнесенная к единице градиента потенциала, равна

$$u = Q/6\pi\eta r. \quad (1)$$

В этой формуле неизвестны и Q , и r . Но мы знаем, что потенциал ψ на поверхности шара радиусом r , несущего заряд Q , дается выражением

$$\psi = Q/\epsilon r.$$

С учетом этого выражения из формулы (1) получаем

$$\psi = 6\pi\eta u/\epsilon. \quad (2)$$

Но данное выражение еще нельзя применять к электрофорезу. Твердая частица с фиксированной на ее поверхности обкладкой двойного слоя (полный заряд Q) движется относительно раствора, в котором распределена диффузная часть двойного слоя (см. *двойной электрический слой*). Последняя эквивалентна заряду $-Q$, распределенному по концентричной сфере радиусом κ^{-1} , равным толщине ионной атмосферы. Из-за наличия такой атмосферы подвижность уменьшается в $(1 + \kappa r)$ раз, и вместо формулы (2) мы получаем выражение для дзета-потенциала (см. *электрокинетические явления*):

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\epsilon (1 + \kappa r)}.$$

В статье, посвященной *электроосмосу* (см.), выводится такая же формула, но с множителем 4, а не 6. Поскольку электрофорез — явление, обратное электроосмосу, выражение для потенциала на поверхности раздела двух фаз, одна из которых движется относительно другой, в обоих случаях должно быть одинаковым. Кажущееся расхождение наших выражений объясняется тем, что в случае электроосмоса расчет проводился не на основании закона Стокса для малого шарика, а исходя из представлений о плоском конденсаторе, т. е. о поверхности большого твердого тела, радиус кривизны которой пренебрежимо мал (по сравнению с толщиной диффузного двойного слоя). Более тщательный анализ данного вопроса, проведенный

Генри и Бутом, показывает, что в случае больших частиц множитель должен равняться 4 независимо от их размеров и формы, но для большинства таких систем, как устойчивые коллоидные растворы, он изменяется от 4 до 6 в зависимости от размеров частицы и толщины ионной атмосферы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

При электрохимической обработке анодное растворение металла используется для получения изделия требуемой формы или размера. Такой способ обработки имеет преимущества перед механическими в случае очень твердых металлов, а также в том случае, когда нежелательны механические напряжения.

Электрохимической размерной обработке подвергаются относительно большие количества металла, и условия ее проведения в некоторых отношениях сходны с условиями гальванопластики (см.). Необходимы очень большие

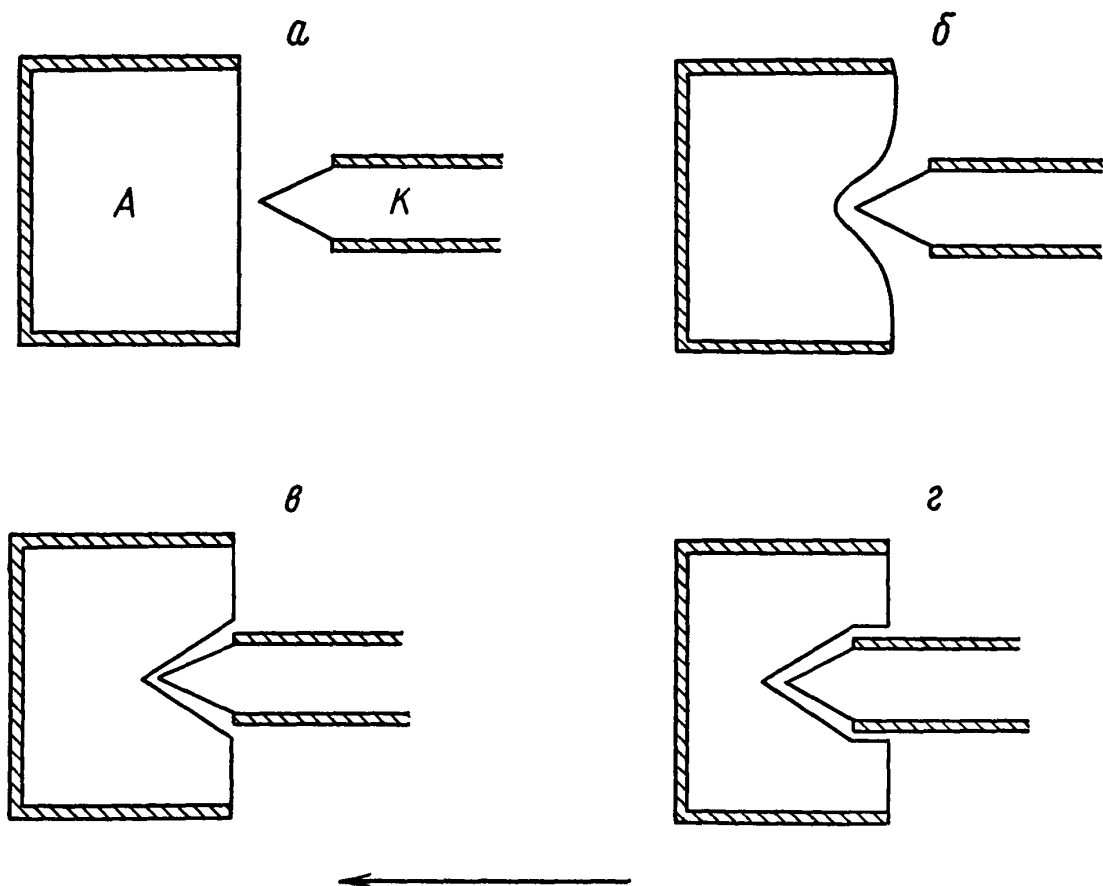


Рис. Э.15. Последовательные стадии электрохимической размерной обработки металлов.

плотности тока, а электролит с высокой проводимостью должен циркулировать через зазор между катодом и анодом. В качестве электролита часто применяется хлористый натрий. В этом случае на катоде выделяется водород, а растворенный на аноде металл осаждается в виде гидроксида и удаляется при помощи фильтровального устройства, введенного в циркуляционную систему. Необходима эффективная откачка, чтобы поддерживать высокую скорость циркуляции, достаточно быстро удалять продукты электролиза и отводить тепло, выделяющееся вблизи электродов.

Процесс обработки схематически показан на рис. Э.15. Боковые поверхности анода и катода изолируются, например, слоем пластмассы. Плотность тока на аноде максимальна в том месте, где к аноду подходит острие катода, и здесь происходит очень быстрое растворение металла. Катод жестко закреплен в суппорте и подается с такой скоростью, чтобы ширина зазора была постоянной и не происходило, с одной стороны, искрения, а с другой — уменьшения тока. В конечном итоге достигается требуемая форма изделия, определяемая размерами катода и постоянной шириной зазора между электродами.

См. также [23].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ИНФОРМАЦИИ

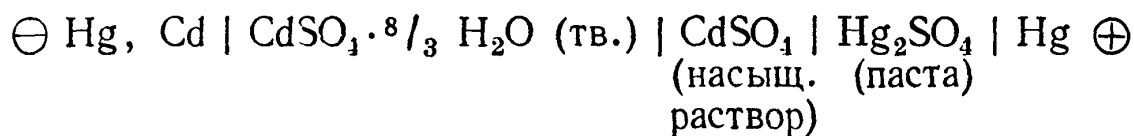
См. Хемотроны.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

Электрохимический эквивалент элемента есть масса вещества, осаждаемая или растворяемая в ходе электролитического процесса в результате протекания единицы количества электричества (1 Кл). Согласно *законам Фарадея* (см.), он должен быть равен одному грамм-эквиваленту вещества, деленному на *число Фарадея* (см.). Таким образом, электрохимический эквивалент серебра равен 1,118 мг/Кл. Умножив эту величину на 96 490 (число Фарадея), получим 107,88 — относительную атомную массу серебра.

ЭЛЕМЕНТ ВЕСТОНА

Элемент Вестона — наиболее широко применяемый стандартный элемент, в котором ртуть образует положительный полюс, а 12,5%-ная амальгама кадмия — отрицательный. Электролитом служит насыщенный раствор сульфата кадмия:



Э. д. с. элемента весьма стабильна и имеет низкий температурный коэффициент:

$$E = 1,01830 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 293) - 9,5 \cdot 10^{-7} (T - 293)^2.$$

Стандартные элементы не следует держать включенными в цепь длительное время, в противном случае величина э. д. с. не остается постоянной.

См. также Потенциометр.

ЭЛЕМЕНТ ДАНИЭЛЯ

Элемент Даниэля — простой первичный элемент, состоящий из цинкового электрода, частично погруженного в раствор сульфата цинка, и медного электрода, частично погруженного в раствор сульфата меди. Растворы разделены проницаемой мембраной или пористой стеклянной перегородкой (рис. Э.16).

После замыкания внешней цепи положительные заряды перемещаются внутри элемента слева направо, а снаружи — справа налево. Поток электронов во внешней цепи направлен слева направо. Внутри элемента на границе Zn/Zn^{2+} ток переносится ионами Zn^{2+} , переходящими

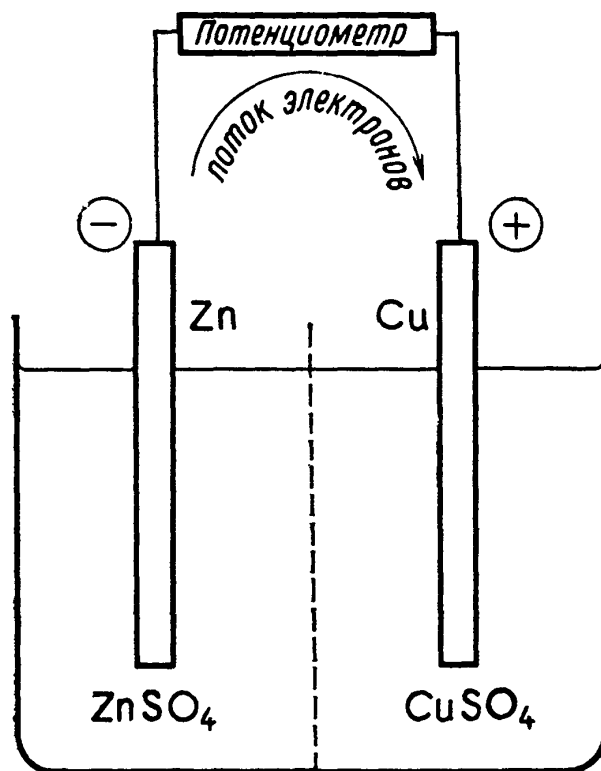


Рис. Э.16. Схема элемента Даниэля.

в раствор, на границе $Zn^{2+} \mid Cu^{2+}$ ток переносится частично ионами Zn^{2+} и SO_4^{2-} , а также ионами Cu^{2+} , осаждающимися на медном электроде. Суммарную реакцию, приводящую к химическому превращению и, следовательно, к генерации электрической энергии, можно записать в виде



Поскольку E (298 К) = 1,1 В, имеем $\Delta G = -2 \cdot 96487 \times 1,1$ Дж = -212 кДж.

Свободная энергия будет уменьшаться на одну и ту же величину, где бы ни протекала реакция — в элементе или в лабораторном стакане, когда происходит просто замещение меди цинком в растворе сернокислой меди. Температурный коэффициент э. д. с. ($\partial E / \partial T$) почти равен нулю, и поэтому для данного элемента $\Delta G = \Delta H$ с хорошим приближением.

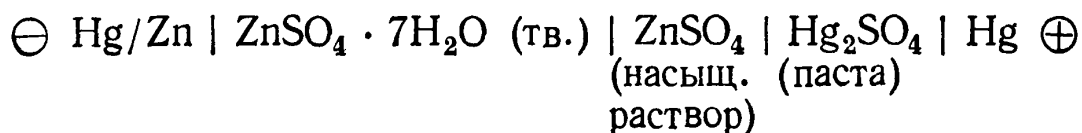
Некоторая нестабильность э. д. с. элемента Даниэля связана не с электродами, которые обратимы относительно соответствующих ионов, а с наличием жидкостного соединения. Возникающий в нем *диффузионный потенциал* (см.) можно почти полностью устранить, поместив между растворами электролитов солевой мостик.

См. также Гальванический элемент; Термодинамика гальванических элементов.

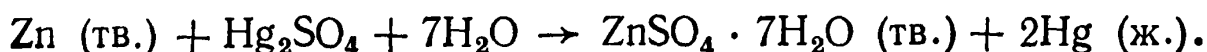
ЭЛЕМЕНТ КЛАРКА

Элемент Кларка представляет собой нормальный элемент, в котором положительным электродом служит ртуть, а отрицательным — 10%-ная амальгама цинка. В качестве электролита используется насыщенный раствор сульфата цинка.

В элементе



протекает следующая реакция:



Э. д. с. при различных температурах определяется выражением

$$E = 1,4330 [1 - 0,0084 (T - 288)].$$

Одно время элемент Кларка широко использовался как нормальный элемент, но сейчас его вытеснил элемент *Вестона* (см.) с меньшим температурным коэффициентом э. д. с.

ЭЛЕМЕНТЫ С МАГНИЕВЫМИ АНОДАМИ

В большинстве первичных элементов на катоде происходит восстановление кислорода или окисла; в хлоридных же элементах на катоде хлорид того или иного металла восстанавливается до металла. Такие элементы имеют специфическую область применения как аварийные источники энергии в морских условиях, когда электролитом служит морская вода. На магниевом аноде протекает реакция $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$. На катоде, состоящем из смеси серебра и хлористого серебра и отделенном от анода пористой диафрагмой, протекает реакция $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$. Хлорсеребряный электрод можно заменить электродом медь — хлористая медь; он дешевле, но дает более низкую э. д. с. Напряжение элемента с хлорсеребряным электродом составляет около 1,7 В, а при высоких скоростях разряда падает примерно до 1,3 В.

ЭФФЕКТ ВИНА

См. Электропроводность при высоких напряженностях поля.

ЭФФЕКТ ДОРНА

Эффект Дорна относится к *электрокинетическим явлениям* (см.) и обратен *электрофорезу* (см.). Он состоит в том, что при осаждении заряженных твердых частиц в неподвижной жидкости в столбе жидкости возникает разность потенциалов, называемая также потенциалом седиментации (осаждения), препятствующая движению частиц.

Эффект Дорна может быть довольно большим — порядка 100 В; однако точное измерение этого эффекта сопряжено с большими трудностями, чем других родственных эффектов. Эффект Дорна необходимо учитывать, например, при обработке результатов ультрацентрифугирования.

ЭФФЕКТ ФАЛЬКЕНГАГЕНА

См. Электропроводность на высоких частотах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adam N. K.*, Physical Chemistry, Clarendon Press, 1956.
2. *Аллен М. Дж.* Электродные процессы в органической химии. Пер. с англ. — Л.: Госхимиздат, 1961.
3. *Britton H. T. S.*, Hydrogen Ions, Chapman and Hall, 1956.
4. *Vockris J. O., Reddy A. K. N.*, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Macdonald, 1970.
5. *Charlot G., Badoz-Lambling J., Tremillon B.*, Electrochemical Reactions, Elsevier, 1962.
6. *Davies C. W.*, Ion Association, Butterworths, 1962.
7. *Denaro A. R.*, Elementary Electrochemistry, Butterworths, 1971.
8. *Эванс Ю. Р.* Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. — М.: Машгиз, 1962.
9. *Falkenhagen H.*, Elektrolyte, transl. R. P. Bell, Clarendon Press, 1953. (Имеется перевод более раннего издания: *Фалькенгаген Г.* Электролиты. — Л.: Химтеорет, 1935.)
10. *Fried I.*, The Chemistry of Electrode Processes, Academic Press, 1973.
11. *Глестон С.* Введение в электрохимию. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951.
12. *Hughes M. N., James A. M., Silvester N. R.*, S. I. Units and Conversion Tables, Machinery Publishing Co, 1970.
13. *Harned H. S., Owen B. B.*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold, 1958. (Имеется перевод более раннего издания: *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. — М.: ИЛ, 1952.)
14. *Ives D. J. G., Janz G. J.*, Reference Electrodes, Academic Press, 1961.
15. *James A. M.*, A Dictionary of Thermodynamics, Macmillan, 1976.
16. *James A. M., Prichard F. E.*, Practical Physical Chemistry, Longman, 1974.
17. *Kolthoff I. M., Lingane J. J.*, Polarography, Interscience, 1952. (Имеется перевод более раннего издания: *Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж.* Полярография. — Л.: Госхимиздат, 1948.)
18. *Lingane J. J.*, Electroanalytical Chemistry, Interscience, 1958.
19. *Lewis G. N., Randall M.*, Thermodynamics, 2nd Edn, revised by Pitzer K. S., Brewer L., McGraw-Hill, 1961. (Имеется перевод более раннего издания: *Льюис Г. Н., Рендалл М.* Химическая термодинамика. — Л.: Химтеорет, 1936.)
20. *McGlashan M. L.*, Physico-chemical Quantities and Units, Monograph 15, Royal Institute of Chemistry, 1968.
21. *Milazzo G.*, Electrochemistry, transl. P. J. Mill, Elsevier, 1963.

22. *Moore W. J.*, Physical Chemistry, Longman, 1972.
23. *Palin G. R.*, Electrochemistry for Technologists, Pergamon Press, 1969.
24. *Parsons R.*, in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1, Interscience, 1961.
25. *Pungor E.*, Oscillometry and Conductometry, Pergamon, 1965.
26. *Robinson R. A., Stokes R. H.*, Electrolyte Solutions, Butterworths, 1970. (Имеется перевод более раннего издания: Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. — М.: ИЛ, 1963.)
27. *Strouts C. R. N., Gilfillan J. H., Wilson A. N.* (Eds.), The Working Tools, I and II, Oxford U. P., 1962.
28. *Vogel A. I.*, A Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry, Longman, 1961.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1975.
2. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. Пер. с чешск. — М.: Мир, 1977.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высшая школа, 1975.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1976.
5. Прикладная электрохимия / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. — М.: Химия, 1975.
6. Прикладная электрохимия / Под ред. А. Л. Ротиняна. — М.: Химия, 1974.
7. Методы измерения в электрохимии. В 2-х томах. Пер. с англ. /Под ред. Э. Егера, А. Залкинда. — М.: Мир, 1977.
8. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. — М.: Высшая школа, 1975.
9. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер. с чешск. — М.: Мир, 1965.
10. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. — Л.: Химия, 1975.
11. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. Электрохимия органических соединений. — Л.: Химия, 1976.
12. Электрохимия органических соединений. Пер. с англ. /Под ред. М. Байзера. — М.: Мир, 1976.
13. Оксредметрия. — Л.: Химия, 1975.
14. Бейтс Р. Определение рН. Пер. с англ. — Л.: Химия, 1972.
15. Стрижевский И. В., Дмитриев В. И., Финкельштейн Э. Б. Хемотроника. — М.: Наука, 1974.
16. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. — М.: Металлургия, 1970.
17. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. — М.: Металлургия, 1973.
18. Коровин Н. В. Электрохимические генераторы. — М.: Энергия, 1974.

-
19. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Современная электрохимия. — М.: Наука, 1975.
 20. Павлов В. Н., Фиошин М. Я. Электросинтез органических соединений. — М.: Наука, 1971.
 21. Фиошин М. Я., Павлов В. Н. Электролиз в неорганической химии. — М.: Наука, 1976.
 22. Боровков В. С., Графов Б. М., Новиков А. А. Электрохимические преобразователи информации. — М.—Л.: Наука, 1966.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Рекомендуемые значения физических констант*

Физическая константа	Символ	Значение
Ускорение силы тяжести	g	9,81 м/с ²
Число Авогадро	N_A	6,0220943 · 10 ²³ моль ⁻¹
Магнетон Бора	μ_B	9,274078 · 10 ⁻²⁴ Дж · Т ⁻¹
Постоянная Больцмана	k	1,380662 · 10 ⁻²³ Дж · К ⁻¹
Отношение заряда электрона к его массе	e/m_e	1,7588047 · 10 ¹¹ Кл/кг
Радиоактивность, кюри	Ки	3,700 · 10 ¹⁰ с ⁻¹
Заряд электрона	e	1,6021892 · 10 ⁻¹⁹ Кл
Число Фарадея	F	9,648456 · 10 ⁴ Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,31441 Дж/(К · моль)
Гравитационная постоянная	G	6,6720 · 10 ⁻¹¹ Н · м ² /кг ²
Температура плавления льда	$T_{\text{лед}}$	273,150 К
Молярный объем идеального газа при стандартных условиях	V_0	2,241383 · 10 ⁻¹ м ³ /моль
Магнитная проницаемость вакуума	μ_0	1,256 · 10 ⁻⁶ кг · м · с ⁻² · А ⁻² (Г/м)
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	8,854 · 10 ⁻¹² м ⁻³ · кг ⁻¹ · с ⁴ · А ² (Ф/м)
Постоянная Планка	h	6,626176 · 10 ⁻³⁴ Дж · с
Постоянная Ридберга	R_∞	1,097373143 · 10 ⁷ м ⁻¹
Стандартное давление, атмосфера	P_0	1,0133 · 10 ⁵ Н/м ²
Постоянная Стефана — Больцмана	σ	5,67032 · 10 ⁻⁸ Вт/(м ² · К ⁴)
Тройная точка воды		273,16 К (точно)
Атомная единица массы	m_a	1,6605655 · 10 ⁻²⁷ кг
Скорость света в вакууме	c	2,99792458 · 10 ⁸ м/с
Закон излучения Вина	$\lambda_{\text{макс}} \cdot T$	2,8975 · 10 ⁻³ м · К

* Значения констант (без стандартных отклонений) даются по справочнику «Таблицы физических величин», Атомиздат, М., 1976. — Прим. ред.

**Диэлектрические проницаемости различных
растворителей (при 20°C)**

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость
N-Метилацетамид (40°C)	165
Цианистоводородная (синильная) кислота	115
Формаид	109
Вода	80,36
Муравьиная кислота	57
Этиленгликоль	41,2
Этаноламин (25°C)	37,7
Ацетонитрил (25°C)	37
Метиловый спирт	33,7
Бензонитрил (25°C)	25,2
Этиловый спирт (25°C)	24,5
Аммиак (—33°C)	22,0
Ацетон	21,45
Циклогексанон (25°C)	18,3
Двуокись серы (0°C)	15,4
Этилендиамин (25°C)	14,2
Пиридин (25°C)	12,3
Этиленхлорид (25°C)	10,2
Метиламин	10,0
Уксусная кислота	6,1
Хлороформ	4,8
Диэтиловый эфир	4,38
Бензол	2,29
Диоксан	2,24

Таблица III

Стандартные потенциалы при 298 К

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
Li ⁺ , Li	—3,024	H ₃ O ⁺ , Pt, H ₂	0,000
K ⁺ , K	—2,924	AgBr, Ag, Br [—]	0,073
Na ⁺ , Na	—2,714	AgCl, Ag, Cl [—]	0,2225
Mg ²⁺ , Mg	—2,37	Каломельный (насыщ.)	0,242
Al ³⁺ , Al	—1,66	HgCl, Hg, Cl [—]	0,2681

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
Zn^{2+} , Zn	-0,761	Cu^{2+} , Cu	0,339
Fe^{2+} , Fe	-0,441	I_2 , Pt, I^-	0,535
Cd^{2+} , Cd	-0,402	Ag^+ , Ag	0,799
$PbSO_4$, Pb, SO_4^{2-}	-0,350	Hg_2^{2+} , Hg	0,799
Co^{2+} , Co	-0,283	Br_2 , Pt, Br^-	1,065
Ni^{2+} , Ni	-0,236	Cl_2 , Pt, Cl^-	1,358
AgI , Ag, I^-	-0,151		
Sn^{2+} , Sn	-0,140		
Pb^{2+} , Pb	-0,126		

Другие значения см. в книге В. Латимера «Окислительные состояния элементов», ИЛ, М., 1954.

Таблица IV

Стандартные редокс-потенциалы при 298 К

Электродная система	E° , В
Cr^{3+} , Cr^{2+}	-0,41
Tl^{3+} , Tl^{2+}	-0,37
Sn^{4+} , Sn^{2+}	0,15
Cu^{2+} , Cu^+	0,159
$Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$	0,356
Хинон, гидрохинон, $a(H^+) = 1$	0,6995
Fe^{3+} , Fe^{2+}	0,783
Hg^{2+} , Hg_2^{2+}	0,91
$Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+}	1,36
MnO_4^- , H^+ , Mn^{2+} , $a(H^+) = 1$	1,52
Ce^{4+} , Ce^{3+}	1,61
Co^{3+} , Co^{2+}	1,81

**Значения рН водных растворов для калибровки
стеклянного электрода**

	При 25°C	При 38°C
0,1 моль/дм ³ тетраоксалат калия	1,48	1,50
0,1 моль/дм ³ HCl и 0,09 моль/дм ³ KCl	2,07	2,08
0,05 моль/дм ³ кислый фталат калия (первичный стандарт)	4,005	4,026
0,1 моль/дм ³ уксусная кислота и 0,1 моль/дм ³ ацетат натрия ^a	4,64	4,65
0,01 моль/дм ³ уксусная кислота и 0,01 моль/дм ³ ацетат натрия ^a	4,70	4,72
0,025 моль/дм ³ кислый динатрийфосфат и 0,025 моль/дм ³ дигидрофосфат калия	6,85	6,84
0,05 моль/дм ³ тетраборат натрия	9,18	9,07
0,025 моль/дм ³ бикарбонат натрия и 0,025 моль/дм ³ карбонат натрия	10,00	

^a Приготовлен из чистой уксусной кислоты, разбавленной и наполовину нейтрализованной гидроокисью натрия. Не следует приготавливать из ацетата натрия.

Таблица VI

**Переходы окраски и интервалы рН некоторых
кислотно-основных индикаторов**

Индикатор	Окраска		Приблизительный интервал рН	рК _{Инд}
	кислая среда	щелочная		
Метилловый фиолетовый	Желтый	Фиолетовый	0,1—2,0	
Тимоловый синий	Красный	Желтый	1,2—2,8	1,7
Бромфеноловый синий	Желтый	Синий	2,9—4,6	4,0
Метилловый оранжевый	Красный	Желтый	3,1—4,4	3,7
Метилловый красный	Красный	Желтый	4,2—6,3	5,1
Бромкрезоловый пурпуровый	Желтый	Фиолетовый	5,2—6,8	6,3
Бромтимоловый синий	Желтый	Синий	6,0—7,6	6,3
4-Нитрофенол	Бесцветный	Желтый	5,6—7,6	7,1
Феноловый красный	Желтый	Красный	6,8—8,4	7,9
Тимоловый синий	Желтый	Синий	8,0—9,6	8,9

Продолжение табл. VI

Индикатор	Окраска		Прибли- тельный интервал рН	$pK_{\text{Инд}}$
	кислая среда	щелочная		
Фенолфталеин	Бесцветный	Красный	8,3—10,0	9,6
Тимолфталеин	Бесцветный	Синий	8,3—10,5	9,2
Ализариновый жел- тый R	Желтый	Красный	10,0—12,0	
Тропеолин O	Желтый	Оранжевый	11,1—12,7	

Таблица VII

Изменение окраски некоторых редокс-индикаторов

Индикатор	Окраска		E° , В (рН 0)
	окисленная форма	восстановлен- ная форма	
Феносафранин	Красный	Бесцветный	0,28
Метиленовый синий	Синий	Бесцветный	0,52
Дифениламин	Фиолетовый	Бесцветный	0,76
Дифениламинсульфо- кислота	Красно-фиолетовый	Бесцветный	0,85
Лизаминовый зеленый	Оранжевый	Зеленый	0,99
N-Фенилантраниловая кислота	Пурпурно-красный	Бесцветный	1,08
o-Фенантролин	Синий	Красный	1,08

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

С. Девис, А. Джеймс

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Научный редактор Б. М. Комарова
Младший научный редактор И. С. Ермилова
Художник С. А. Бычков
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор Н. Д. Толстякова
Корректор В. И. Постнова

ИБ № 1648

Сдано в набор 21.12.78. Подписано к печати 19.07.79.
Формат 84×108^{1/32}. Бумага кн. журнальная, Гарни-
тура латинская. Печать высокая. Объем 4,50 бум. л.
Усл. печ. л. 15,12. Уч.-изд. л. 12,99. Изд. № 3/0169.
Тираж 26.000 экз. Зак. 2. Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Мир»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.