

Это уравнение включает все простейшие ионы, находящиеся в обеих фазах, и удовлетворяет двум условиям электронейтральности. Наличие коэффициентов n и p (больших нуля) связано с сорбцией редокситами хлорной и соляной кислот, и, таким образом, учитываются все возможные ассоциаты в фазе редоксита. Перхлоратной и хлоридной функции редоксита соответствуют значения $\alpha=1$ и $\alpha=0$ соответственно. При переходе от чистых перхлоратных контактирующих растворов к чисто хлоридным α пробегает от 1 до 0. Реакции (а) соответствует выражение

$$E_I = E_I^0 + \theta \lg \frac{a_{\text{RФ}^+(o)} \cdot a_{\text{ClO}_4^-(o)}^\alpha \cdot a_{\text{Cl}^-}^{1-\alpha}}{a_{\text{RФ}^+(B)} \cdot a_{\text{ClO}_4^-(B)}^\alpha \cdot a_{\text{Cl}^-}^{1-\alpha} \cdot a_{\text{H}^+(B)}} \quad (1)$$

Последнее уравнение справедливо как при n и p , равных нулю, так и при $n > 0$ и $p > 0$.

Пусть необменная сорбция пренебрежимо мала, т. е. $n=0$ и $p=0$. Это условие соответствует экспериментальным данным, приводимым на рис. 1.

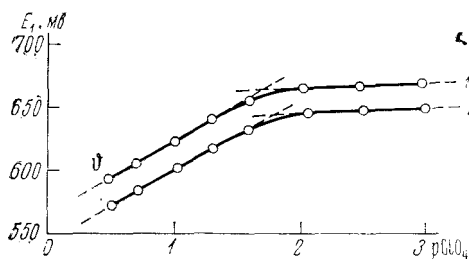


Рис. 1. Зависимость э.д.с. гальванического элемента I от $r\text{ClO}_4$ в смешанных растворах $\text{HClO}_4 - \text{HCl}$ при постоянной полной силе ($\mu=1$) для жидких редокситов на основе диоктилферроцена — перхлората диоктилферрицена и октилового (2) и децилового (1) спиртов

Особенностью реакции (а) является то, что стехиометрический коэффициент ионов ClO_4^- и Cl^- есть переменная величина, зависящая от состава редоксита, поэтому в общем случае величина

$$E_I^0 \equiv \frac{1}{F} \left[\mu_{\text{RФ}^+(o)}^0 + \mu_{\text{H}^+(B)}^0 + \alpha \mu_{\text{ClO}_4^-(B)}^0 + (1-\alpha) \mu_{\text{Cl}^-(B)}^0 - \mu_{\text{RФ}^+(o)}^0 - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2(\Gamma)}^0 - \alpha \mu_{\text{ClO}_4^-(o)}^0 - (1-\alpha) \mu_{\text{Cl}^-(o)}^0 \right] \quad (2)$$

есть функция состава равновесных фаз. Однако, если для ионов ClO_4^- и Cl^- выбрать единое стандартное состояние при рассмотрении их свойств как в водной фазе, так и фазе редоксита, то в этом случае E_I^0 не зависит от состава обеих фаз.

Пусть стандартное состояние ионов Cl^- и ClO_4^- выбрано обычным способом, $y_{\text{ClO}_4^-(B)} \rightarrow 1$ и $y_{\text{Cl}^-(B)} \rightarrow 1$ по мере разбавления водного раствора. Тогда

$$\bar{\mu}_{\text{ClO}_4^-(o)} = \mu_{\text{ClO}_4^-(B)}^0 + RT \ln y_{\text{ClO}_4^-(o)}^0 + RT \ln a'_{\text{ClO}_4^-(o)}, \quad (3)$$

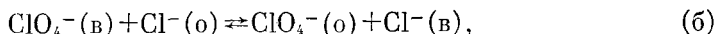
$$\bar{\mu}_{\text{Cl}^-(o)} = \mu_{\text{Cl}^-(B)}^0 + RT \ln y_{\text{Cl}^-(o)}^0 + RT \ln a'_{\text{Cl}^-(o)},$$

где $y_{\text{ClO}_4^-(o)}^0$ и $y_{\text{Cl}^-(o)}^0$ — нулевые коэффициенты активности или «эффекты

среды» для ионов ClO_4^- и Cl^- ; $a_{\text{ClO}_4^-(o)}$ и $a_{\text{Cl}^-(o)}$ — активности ионов ClO_4^- и Cl^- в фазе редоксита, которые совпадают с концентрацией при бесконечном разведении по всем ионным компонентам. Очевидно, что

$$a'_{\text{ClO}_4^-(o)} \cdot y_{\text{ClO}_4^-(o)}^0 = a_{\text{ClO}_4^-(o)} \quad \text{и} \quad a'_{\text{Cl}^-(o)} \cdot y_{\text{Cl}^-(o)}^0 = a_{\text{Cl}^-(o)}. \quad (4)$$

Изменение состава равновесного водного раствора сопровождается изменением соотношения концентраций ионов ClO_4^- и Cl^- в редоксите, которое происходит в соответствии с ионообменной реакцией



характеризуемой константой обмена

$$K_{об} = \frac{a'_{ClO_4^-(o)} \cdot y_{ClO_4^-(o)}^0 \cdot y_{Cl^-(B)}}{a_{ClO_4^-(B)} \cdot y_{Cl^-(o)}^0 \cdot a'_{Cl^-(o)}}. \quad (5)$$

Учитывая выбранное единое стандартное состояние для ионов в обеих фазах (когда значение $K_{об}=1$), получим из уравнения (5)

$$K_{об}' \equiv \frac{y_{Cl^-(o)}^0}{y_{ClO_4^-(o)}^0} = \frac{a'_{ClO_4^-(o)} \cdot a_{Cl^-(B)}}{a_{ClO_4^-(B)} \cdot a'_{Cl^-(o)}}. \quad (6)$$

Теперь, используя выражение (4) и (6) и свойства производной пропорции, выражение (1) может быть преобразовано к виду:

$$E_I = E_I^0 + \vartheta \lg y_{Cl^-(o)} + \vartheta \lg \frac{a_{R\Phi^+(o)} [a'_{Cl^-(o)} + a'_{ClO_4^-(o)}]}{a_{R\Phi(o)}} - \vartheta \lg [a_{Cl^-(B)} + K_{об}' a_{ClO_4^-(B)}] \cdot a_{H^+(B)}. \quad (7)$$

Последний логарифмический член в выражении (7) соответствует ионообменной теории стеклянного электрода Б. П. Никольского (3).

При изменении состава водного раствора в общем случае изменяются оба последних логарифмических члена. Особенно сложно это изменение для предпоследнего члена, когда необменная сорбция кислот значительна.

Рассмотрение некоторых предельных случаев позволяет выяснить физическое содержание констант электродной специфичности, определяемых экспериментально.

а) Предположим, что как перхлорат алкилферрициния, так и хлорид алкилферрициния в фазе редоксита полностью диссоциированы и, кроме того, сорбция кислот в фазе редоксита пренебрежимо мала. В этом случае

величина $a_{R\Phi^+(o)} [a'_{Cl^-(o)} + a_{ClO_4^-(o)}]$ постоянна при постоянной концентрации алкилферрициния в редоксите и не зависит от состава водного раствора. Условие электронейтральности требует выполнения $C_{R\Phi^+(o)} = C_{Cl^-(o)} + C_{ClO_4^-(o)} = \text{const}$, и, следовательно, ионные коэффициенты активности в первом приближении также постоянны.

Рассматривая уравнение (7) в применении к чистому водному хлоридному раствору и водному перхлоратному, получаем, что разность стандартных потенциалов хлоридного и перхлоратного редокситного электрода есть

$$\Delta E_{Cl-ClO_4} = E_{Cl^-}^0 - E_{ClO_4^-}^0 = \vartheta \lg \frac{y_{ClO_4^-(o)}^0}{y_{Cl^-(o)}^0}. \quad (8)$$

Таким образом, разность стандартных электродных потенциалов хлоридного и перхлоратного электродов на основе редоксита определяется однозначно разностью стандартных свободных энергий пересольватации ионов Cl^- и ClO_4^- и не зависит от природы окислительно-восстановительной системы редоксита.

б) Более реальным является предположение о сильной ассоциации в малополярной среде редоксита катионов алкилферрициния с анионами ClO_4^- и Cl^- . Пусть доминирующими формами являются ассоциаты состава 1:1.

* Как следствие выбора стандартного состояния величин $y_{Cl^-(o)}^0$ и $y_{ClO_4^-(o)}^0$ определяется ΔF реакции переноса одного поля каждого из ионов из бесконечно разбавленного водного раствора в бесконечно разбавленный раствор растворителя жидкого редоксита.

Тогда, так как

$$a_{\text{R}\Phi^+(\text{o})} \cdot a'_{\text{Cl}^-(\text{o})} = K_{\text{Cl}^-}^g \cdot C_{[\text{R}\Phi\text{Cl}](\text{o})}, \quad (9)$$

то, используя (7),

$$\Delta E_{\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-} = \theta \lg \frac{y_{\text{Cl}^-(\text{o})}^u}{y_{\text{ClO}_4^-(\text{o})}^0} + \theta \lg \frac{K_{\text{Cl}^-}^g}{K_{\text{ClO}_4^-}^g}, \quad (10)$$

и в этом случае константа электродной специфичности существенно зависит от природы окислительно-восстановительной системы, выбранной в качестве активного вещества жидкого редоксита.

Таким образом, между электродным поведением редокситов и мембран из жидких ионитов (⁴) и стеклянных мембран прослеживается глубокая аналогия. В то же время следует отметить, что в рассмотренном гальваническом элементе I отсутствуют диффузионные явления и вследствие этого кинетические характеристики ионов не участвуют в образовании электродных свойств.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
12 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Трофимов, П. К. Леонтьевская и др., ДАН, т. 212, № 2, 378 (1973).
² G. I. Moody, J. D. R. Thomas, Selective Ion Sensitive Electrodes, England, 1971.
³ Б. П. Никольский, ЖФХ, т. 10, 495 (1937). ⁴ Сб. Ионоселективные электроды, под ред. Р. Дарста, М., 1972.