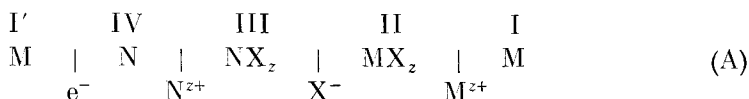


В. А. РАБИНОВИЧ

О ВКЛАДЕ ЖИДКОСТНОЙ ГРАНИЦЫ В Э.Д.С. ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

(Представлено академиком Б. П. Никольским 4 VII 1975)

Ранее (1) был рассмотрен обратимый гальванический элемент



Здесь римскими цифрами обозначены фазы, составляющие элемент: I и I' — металл M, IV — металл N, II и III — растворы солей, образованных катионами M^{z+} и N^{z+} и анионом X^- ; для упрощения выкладок ион X^- считается однозарядным, а ионы M^{z+} и N^{z+} — имеющими одинаковые заряды. Каждая граница раздела фаз в элементе (A) проникаема только для заряженных частиц одного вида, указанных под соответствующими границами.

Было показано, что э.д.с. элемента (A) может быть представлена в виде суммы

$$E_A = -(\epsilon_{\text{I}'\text{IV}} + \epsilon_{\text{IVIII}} + \epsilon_{\text{IIII}} + \epsilon_{\text{IIII}}), \quad (1)$$

где ϵ_{kl} — коннепсирующее напряжение вольта-цепи, составленной из фаз k и l . При этом значение ϵ_{kl} связано с реальными активностями a_i^* (2, 3) соответствующего заряженного компонента i в фазах k и l соотношением

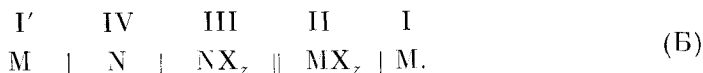
$$\epsilon_{kl} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^*}{a_i^*}. \quad (2)$$

Выражение (1) представляет собой термодинамически строгое разбиение э.д.с. на доступные экспериментальному определению слагаемые, каждое из которых в соответствии с уравнением

$$\epsilon_{kl} = - \frac{(\epsilon_{kl})^0 - (\epsilon_{kl})^0}{z_i F}, \quad (3)$$

характеризует изобарный потенциал переноса заряженной частицы через соответствующую границу раздела фаз, т.е. вклад процесса, происходящего на этой границе, в э.д.с. гальванического элемента. Символ $()^0$ в уравнении (3) означает, что соответствующая величина относится к незаряженной фазе.

Рассмотрим теперь аналогичный гальванический элемент с жидкостной границей



Здесь вклады, вносимые в э.д.с. элемента каждой межфазовой границей (кроме границы между фазами II и III), остались такими же, как в элементе (A), поскольку остались прежними происходящие на этих границах процессы. Поэтому э.д.с. цепи (B) может быть представлена в виде

$$E_B = -(\epsilon_{\text{I}'\text{IV}} + \epsilon_{\text{IVIII}} + \epsilon_{\text{IIII}} + \epsilon_{\text{IIII}}) + \epsilon_{\text{IIII}}, \quad (4)$$

где $\epsilon_{\text{ж}}$ — вклад в э.д.с. процесса, происходящего на жидкостной границе. Величину $\epsilon_{\text{ж}}$ мы будем называть реальным жидкостным (диффузионным) потенциалом.

Из сравнения (1) и (4) следует:

$$\epsilon_{\text{ж}} = E_{\text{Б}} - E_{\text{А}} - \text{III} \epsilon_{\text{II}}. \quad (5)$$

Поскольку для аниона X^- $z_i = -1$, то, согласно (2),

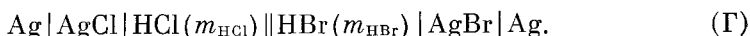
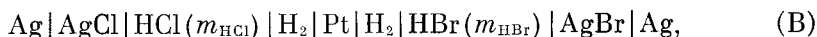
$$\text{III} \epsilon_{\text{II}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{III} a_i^*}{\text{II} a_i^*}. \quad (6)$$

Тогда из (5) и (6) получаем:

$$\epsilon_{\text{ж}} = E_{\text{Б}} - E_{\text{А}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{III} a_i^*}{\text{II} a_i^*}. \quad (7)$$

Таким образом, для нахождения $\epsilon_{\text{ж}}$ нужно знать э.д.с. цепей (А) и (Б) и реальные активности иона X^- в фазах II и III. При этом растворители в фазах II и III могут быть одинаковыми или различаться, но в любом случае активности a_i^* должны быть отнесены к одному и тому же стандартному состоянию.

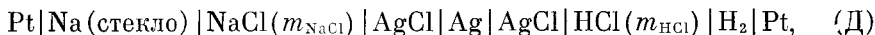
Рассмотрим некоторые примеры. Для нахождения реального жидкостного потенциала на границе между растворами HCl и HBr с концентрациями m_{HCl} и m_{HBr} могут быть использованы цепи



Для этого случая, поскольку $z_{\text{H}^+} = +1$,

$$\epsilon_{\text{ж}} = E_{\text{Г}} - E_{\text{В}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{HCl} a_{\text{H}^+}}{\text{HBr} a_{\text{H}^+}}. \quad (8)$$

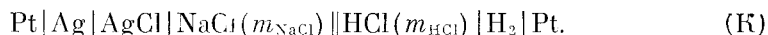
Для границы между растворами NaCl и HCl величина $\epsilon_{\text{ж}}$ может быть найдена по значениям э.д.с. цепей



Здесь $z_{\text{Cl}^-} = -1$, так что

$$\epsilon_{\text{ж}} = E_{\text{Е}} - E_{\text{Д}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{NaCl} a_{\text{Cl}^-}}{\text{HCl} a_{\text{Cl}^-}}. \quad (9)$$

Для нахождения $\epsilon_{\text{ж}}$ в случае границы NaCl/HCl могут быть использованы и две другие цепи:



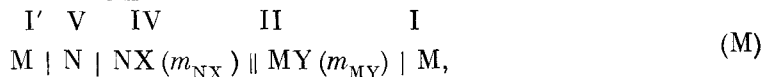
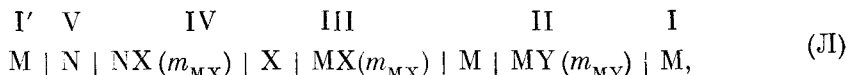
Здесь значение $\epsilon_{\text{ж}}$ дается уравнением, аналогичным (9), причем, как нетрудно видеть, э.д.с. цепи (И) равна э.д.с. цепи



Совпадение значений $\epsilon_{\text{ж}}$, найденных из измерений э.д.с. цепей (Д), (Е), а также (И), (К), можно рассматривать как критерий корректности результатов.

Во всех рассмотренных случаях фазы II и III содержали общий ион. Аналогичный подход может быть применен и к жидкостным границам, образованным растворами электролитов, не содержащих общих ионов.

Так, для цепей



где ионы M^+ , N^+ , X^- и Y^- считаем однозарядными, получим:

$$E_{\text{Л}} = -(\text{I}'\varepsilon_{\text{V}} + \text{V}\varepsilon_{\text{IV}} + \text{IV}\varepsilon_{\text{III}} + \text{III}\varepsilon_{\text{II}} + \text{II}\varepsilon_{\text{I}}), \quad (10)$$

$$E_{\text{М}} = -(\text{I}'\varepsilon_{\text{V}} + \text{V}\varepsilon_{\text{IV}} + \text{II}\varepsilon_{\text{I}})\varepsilon_{\text{ж}}, \quad (11)$$

откуда

$$\varepsilon_{\text{ж}} = E_{\text{М}} - E_{\text{Л}} - \text{IV}\varepsilon_{\text{III}} - \text{III}\varepsilon_{\text{II}}. \quad (12)$$

Выражая компенсирующие напряжения через реальные активности соответствующих ионов, получим:

$$\varepsilon_{\text{ж}} = E_{\text{М}} - E_{\text{Л}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{IV}a_{\text{X}^-}}{\text{III}a_{\text{X}^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{III}a_{\text{M}^+}}{\text{II}a_{\text{M}^+}} \quad (13)$$

или

$$\varepsilon_{\text{ж}} = E_{\text{М}} - E_{\text{Л}} + \frac{RT}{F} \ln (\text{IV}a_{\text{X}^-} \cdot \text{II}a_{\text{M}^+}) - \frac{RT}{F} \ln (\text{III}a_{\text{M}^+} \cdot \text{III}a_{\text{X}^-}). \quad (14)$$

Величины a_i^* в последнем члене уравнения (14) относятся к одной и той же фазе, так что

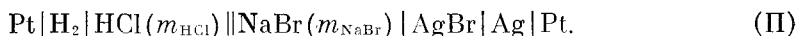
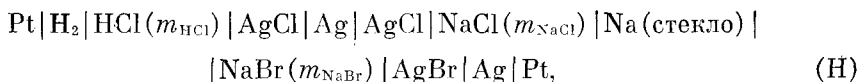
$$\text{III}a_{\text{M}^+}^* \cdot \text{III}a_{\text{X}^-}^* = \text{III}a_{\pm\text{MX}}^2.$$

Тогда из (14) окончательно получаем:

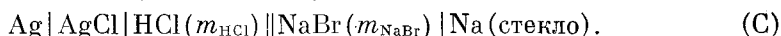
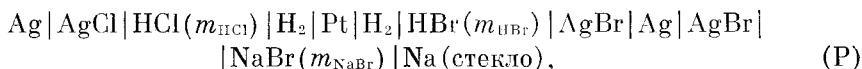
$$\varepsilon_{\text{ж}} = E_{\text{М}} - E_{\text{Л}} - \frac{RT}{F} \ln (\text{IV}a_{\text{X}^-}^* \cdot \text{II}a_{\text{M}^+}^*) - \frac{2RT}{F} \ln \text{III}a_{\pm\text{MX}}. \quad (15)$$

Таким образом, в данном случае для нахождения $\varepsilon_{\text{ж}}$ нужно знать э.д.с. соответствующих цепей, среднюю ионную активность электролита MX в фазе III и реальные активности иона M^+ в фазе II и иона X^- в фазе IV. При этом значения $\varepsilon_{\text{ж}}$ не должны зависеть от концентрации промежуточного электролита MX , так как последний член уравнения (15) входит с обратным знаком в выражение для э.д.с. цепи (Л).

В качестве примера жидкостной границы, образованной растворами, не содержащими общего иона, рассмотрим границу HCl/NaBr . Для определения реального жидкостного потенциала на этой границе можно использовать цепи



Те же результаты могут быть получены на основании измерения э.д.с. цепей



Критерием корректности результатов может служить их независимость от концентрации NaCl в цепи (Н) или HBr в цепи (Р), а также совпадение значений $\varepsilon_{\text{ж}}$, найденных по измерениям э.д.с. обеих пар цепей.

В настоящее время реальные коэффициенты активности отдельных ионов известны для водных растворов HCl и хлоридов щелочных металлов (⁴), хлоридов щелочноземельных металлов (⁵) и кадмия (⁶), фторидов и нитратов щелочных металлов (⁷), а также для спиртовых и водно-спиртовых растворов HCl (⁸). Это дает возможность для определения величин ϵ_{jk} в случаях жидкостных границ разного типа в широком интервале концентраций соответствующих электролитов.

Обычно диффузионный потенциал рассматривается как разность гальванических потенциалов (φ_{jk}) между точками, находящимися внутри соприкасающихся жидких фаз. При таком рассмотрении расчет φ_{jk} (например, по уравнению Гендерсона) основывается на значениях «химической» активности соответствующих ионов a_i . Как было показано ранее (²), величины a_i^* и a_i связаны соотношением

$$a_i^* = a_i \exp \left[\frac{z_i F (\chi - \chi_0)}{RT} \right], \quad (16)$$

где χ — поверхностный потенциал рассматриваемой фазы, а χ_0 — поверхностный потенциал фазы в стандартном состоянии. Поэтому можно предполагать, что в тех случаях, когда значения χ контактирующих жидких фаз мало различаются, величины ϵ_{jk} и φ_{jk} также будут близки друг к другу. Напротив, различия между ϵ_{jk} и φ_{jk} должны быть значительными, если есть основания ожидать существенной разницы между поверхностными потенциалами контактирующих растворов.

Ленинградский государственный
педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступило
24 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Рабинович, ЖФХ, т. 38, 1331 (1964). ² В. А. Рабинович, А. Э. Никеров, В. П. Рогштейн, *Electrochim. acta*, v. 12, 155 (1967). ³ В. А. Рабинович, А. Э. Никеров, В. П. Рогштейн, *Теоретич. и эксп. хим.*, т. 8, 32 (1972). ⁴ В. А. Рабинович, Т. Е. Алексеева, *Электрохимия*, т. 10, 521 (1974). ⁵ Л. А. Воронина, В. А. Рабинович, В сб.: *Химия. Научные докл. в. 1*, Ленингр. гос. пед. ин-т им. А. И. Герцена, Л., 1973, стр. 67. ⁶ Л. А. Воронина, В. А. Рабинович, там же, 1975, стр. 19. ⁷ В. А. Рабинович, Т. Е. Алексеева и др., V Всесоюз. совещ. по электрохимии, Тез. докл. т. 1, М., 1974, стр. 87. ⁸ Н. А. Измайлов, Ю. Ф. Рыбкин, *Докл. АН УССР*, № 8, 69 (1962); № 9, 1071 (1962).