

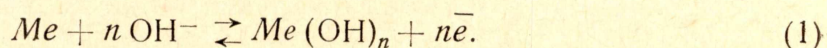
К ВОПРОСУ ОБ ОТКЛОНЕНИИ ПОТЕНЦИАЛА НА МЕТАЛЛОКСИДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н. В. ПОДБОРНОВ, В. Н. ТИТОВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Металлоксидные электроды имеют ряд преимуществ перед стеклянными электродами. Они проще по конструкции. Датчики на их основе имеют малую величину электрического сопротивления. Могут быть применены при измерении рН фтористых сред, где применение стеклянных электродов принципиально исключается.

Возникновение потенциала на металлоксидном электроде и его зависимость от активной концентрации ионов водорода можно объяснить, учитывая существование на поверхности электрода труднорастворимой гидроокиси металла, реакцию взаимодействия металла с ионами гидроксидов можно выразить следующим уравнением:



Величина возникающего потенциала выразится следующим образом:

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{n \cdot F} \lg a_{OH^-} \cdot \frac{a_{Me}}{a_{Me(OH)_n}} \quad (2)$$

Так как активность ионов металла и активность гидроокиси металла, вследствие малой растворимости, величины постоянные, уравнение (2) примет вид

$$E = E^{0'} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{OH^-} \quad (3)$$

или с учетом того, что $a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$,

$$E = E^{0''} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+} \quad (4)$$

Из приведенного следует, что вид уравнения (4) не зависит от того, какой валентности гидроокись образует металл. Если бы процесс, описываемый уравнением (4), один лишь и определял величину потенциала, то фактор $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$ должен был бы составить при 25° С 59 мВ/1 ед. рН.

В действительности же отношение $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$ отличается от теоретически вычисленного значения и большей частью меньше его.

Причина этих отклонений окончательно не объяснена.

Поверхность металлоксидного электрода при погружении в раствор покрывается слоем гидроокиси, которая для различных электродов имеет различную структуру. Так, для вольфрамового электрода структура этой гидроокиси рыхлая сажевидная, а сурьмяного электрода — более плотная. Такая, более или менее развитая, поверхность гидроокиси обладает большой поверхностной энергией и, следовательно, большой адсорбционной способностью. Так как реакция (1) идет прежде всего в поверхностном слое, активность ионов OH^- в котором вследствие адсорбционных сил не равна активности этих ионов в растворе, то и в выражение (3) следует подставлять не активность ионов гидроксила в растворе, а активность ионов гидроксила в приэлектродном адсорбционном слое. Эта мысль была высказана К. Швабе [1]. Он попытался связать активные концентрации ионов гидроксила в приэлектродном слое и растворе уравнением Бедекера — Фрейндлиха и для висмутового электрода предлагает зависимость

$$\alpha_{\text{OH}^-} = k a_{\text{OH}^-}^{0,88}.$$

Уравнение является эмпирическим, и физический смысл коэффициентов остается неясным.

Адсорбция в принципе происходит всегда в тех случаях, когда соприкасаются две фазы, из которых, по крайней мере, одна состоит из легкоподвижных частиц. В зависимости от вида взаимодействия между фазами различают химическую и физическую адсорбцию. С точки зрения эффекта на металлоксидном электроде представляет интерес только физическая адсорбция. Поскольку для установления обратимого потенциала возможность легкой десорбции столь же важна, как и протекание самой адсорбции, в случае же химической адсорбции десорбция всегда тормозится. Так как процесс протекает быстро и обратимо отпадает не только хемосорбция, но при определенных условиях и физическая адсорбция, если она не удовлетворяет этому требованию, т. е. уравнения, пригодные для описания, физической адсорбции в области капиллярной конденсации — непригодны.

Обратимые равновесия имеют статистико-динамическую природу и должны описываться соответствующими уравнениями. Таким уравнением для случая адсорбции является уравнение Лэнгмюра. Согласно его представлению [2], можно записать

$$\alpha_{\text{OH}^-} = \alpha_{\infty} \frac{a_{\text{OH}^-}}{\frac{1}{b} + a_{\text{OH}^-}}, \quad (5)$$

где α_{OH^-} — активность гидроксильных ионов в адсорбционном слое гидроокиси металла;

α_{∞} — активность этих ионов в растворе электролита;

α_{∞} — коэффициент, характеризующий предельную концентрацию гидроксильных ионов в адсорбированном слое, определяет количество центров адсорбции на единице поверхности электрода.

b — адсорбционная константа Лэнгмюра.

Заменив в уравнении (3) a_{OH^-} на α_{OH^-} и подставляя его значение после ряда преобразований, можно получить выражение

$$E = E^{0''} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} - f_{\text{agc}}, \quad (6)$$

где

$$f_{\text{agc}} = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\infty}}{\frac{1}{b} + a_{\text{OH}^-}}. \quad (7)$$

Адсорбционная константа Лэнгмюра или константа адсорбционного равновесия, зависящая от теплоты адсорбции [3],

$$b = g \exp \left(\frac{\bar{Q}}{RT} \right), \quad (8)$$

где g — энтропийный множитель.

Теплота адсорбции непостоянна по всей поверхности. Обычно адсорбция идет в первую очередь в тех местах, где притяжение является наибольшим и где теплота адсорбции имеет наибольшее значение; эти участки поверхности можно назвать самыми активными.

Для них теплота адсорбции наиболее велика, а следовательно, и постоянная Лэнгмюра имеет максимальные значения. Когда активные участки заняты с повышением концентрации ионов гидроксила, адсорбция идет на менее активных участках с меньшей теплотой адсорбции, следовательно, и значения постоянной Лэнгмюра постепенно снижаются с увеличением концентрации ионов гидроксила. Если принять, что теплота адсорбции уменьшается по логарифмическому закону, с увеличением активности ионов гидроксила, т. е.

$$a_{\text{OH}^-} = \exp \left(-\frac{N\bar{Q}}{RT} \right), \quad (9)$$

где N — экспериментальный коэффициент, зависящий от состояния поверхности, учитывая, что $\frac{1}{b} \gg a_{\text{OH}^-}$, то можно получить уравнение

$$E = E_1 + \frac{2,3RT}{F} \left(1 - \frac{1}{N} \right) \lg a_{\text{H}^+}. \quad (10)$$

Обозначив

$$\frac{2,3RT}{F} \left(1 - \frac{1}{N} \right) = K,$$

имеем обычное уравнение, которым принято описывать экспериментальные данные.

Определяя экспериментальным путем коэффициент « K » различных электродов, можно показать, что наименьшие значения присущи вольфрамовым электродам, за ними идет висмутовый и сурьмяные электроды. Таким образом, самой малой адсорбционной способностью из этих трех электродов обладает сурьмяный электрод, а самой большой — вольфрамовый. К аналогичному выводу можно прийти, изучая структуру окисла. У сурьмяного электрода она более плотная, а у вольфрамового более рыхлая — сажевидная.

Учитывая большую роль, оказывающую на потенциал металлоксидного электрода слоя гидроокиси, следует по возможности сохранять ее строение постоянным, т. е. избегать применения металлоксидных электродов (особенно это относится к вольфрамовым) для измерения рН сред, могущих нарушить строение этого слоя, например, сред, обладающих абразивными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Швабе. Основы техники измерения рН, перевод с немецкого, Издательство иностранной литературы, М., 1962.
2. Я. Де Бур. Динамический характер адсорбции, перевод с английского, Издательство иностранной литературы, М., 1962.
3. Я. И. Герасимов и др. Курс физической химии, Госхимиздат, М., 1963.