

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

V. ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА*

Б. И. Никольский

Ниже изложена обобщенная теория стеклянного электрода. Она основана на тех же положениях об обмене ионов, что и ранее развитая теория [1], но учитывает неравноценность связей водородных ионов в стекле. Эта теория приводит к установлению количественной зависимости потенциала стеклянного электрода от pH и от активности ионов натрия. Теория хорошо подтверждается опытом не только в кислых и сильно щелочных растворах, в которых электрод ведет себя или как водородный, или как натриевый электрод, но и в переходной области.

В первой статье этой серии [1] автором была разработана термодинамическая теория стеклянного электрода, основанная на следующих предположениях.

1. Между раствором и поверхностным слоем стекла происходит обмен ионами водорода и натрия. Этот процесс быстро достигает равновесия, подчиняющегося закону действующих масс. Равновесное состояние, быстро устанавливающееся в поверхностном слое, лишь медленно распространяется внутрь стеклянной фазы. Это положение теории недавно было проверено непосредственными опытами по обмену ионов [2].

2. Активность ионов как водорода, так и натрия в стеклянной поверхностной фазе принимается равной общей концентрации соответствующих ионов в этой фазе. Следовательно, коэффициент активности ионов в стеклянной фазе принимается не зависящим от степени замещения одних ионов другими и приравнивается единице.

3. Разность электрических потенциалов между стеклом и раствором (φ) определяется разностью химических потенциалов, т. е. отношением активностей ионов водорода (или натрия) в двух фазах:

$$\varphi = \frac{\mu_i - \mu_i'}{F} = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_i}{a_i'} \right).$$

4. В тех случаях, когда обменное равновесие приводит к почти полному замещению ионов натрия в поверхностной стеклянной фазе ионами водорода (кислые и нейтральные растворы для электродного стекла), электрический потенциал стекла по отношению к водному раствору зависит только от активности водородных ионов в растворе, т. е. стекло ведет себя, как водородный электрод. Если равновесие почти полностью смещено в сторону замещения в стекле ионов водорода ионами натрия (сильно щелочные растворы), — стекло ведет себя, как натриевый электрод. В промежуточной области потенциал стеклянного электрода зависит от активностей и ионов водорода и ионов натрия в растворе.

Основанная на этих положениях количественная теория стеклянного электрода хорошо подтверждается опытом для обоих крайних случаев (для водородной и натриевой функций электрода). Однако в переходной области наблюдаются довольно значительные отклонения от теории.

* Основные положения этой статьи были доложены на заседании научной сессии ЛГУ в 1945 г.

Результаты, сходные с вышеизложенными в отношении теоретических выводов, частично были получены М. Долом [3], который исходил из несколько иных, хотя и близких по смыслу, представлений и пользовался более сложным теоретическим методом (статистическим методом Герни [4]). Кроме того, он применил другой метод проверки теории.

В третьей статье этой серии [5] было качественно показано, что расхождение между теорией и опытом можно объяснить, если предположить, что в стекле имеются ионы водорода с различной прочностью связи. Сходное предположение было выдвинуто в [3]. В настоящей статье это предположение развито количественно в виде обобщенной теории стеклянного электрода.

Обозначения

$a_{\text{H}}, a_{\text{Na}}$ — активности ионов водорода и натрия в растворе.

$a'_{\text{H}}, a'_{\text{Na}}$ — активности ионов водорода и натрия в стеклянной фазе.

N^0 — общее число ионов (водорода и натрия) в стеклянной фазе (в единице объема).

$N_1^0, N_2^0, \dots, N_i^0, \dots, N_l^0$ — числа мест в стеклянной фазе (в единице объема), в которых ионы водорода могут поглощаться, образуя со стеклом связь определенного сорта, прочность которой возрастает от 1 к l

$$\sum_{i=1}^l N_i^0 = N^0.$$

$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_l$ — числа ионов водорода, находящихся в стеклянной фазе в равновесии с раствором данного состава и образующих со стеклом различные связи от 1-й до l -й:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_l.$$

$\beta_i = N_i^0/N_1^0$. Числа β_i показывают, во сколько раз мест с i -м сортом связи больше, чем мест с 1-м сортом связи (1-я — наименее прочная связь). Очевидно, $\beta_1 = 1$.

$\gamma_i = \frac{N_i^0}{\sum_{j=1}^l N_j^0}$. Числа γ_i обозначают молярную долю в стекле мест с i -м сортом связи.

$\Psi' - \Psi = \varphi$; ψ' — электрический потенциал стеклянной фазы, Ψ — раствора и φ — разность этих потенциалов (потенциал стеклянного электрода).

$\vartheta = \frac{2,3 RT}{F}$, где F — число Фарадея.

$\bar{\mu}_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+} + F\Psi$, $\bar{\mu}_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+} + F\Psi$ — электрохимические потенциалы ионов водорода и натрия в растворе (водном).

$\bar{\mu}'_{\text{H}^+} = \mu'_{\text{H}^+} + F\Psi'$, $\bar{\mu}'_{\text{Na}^+} = \mu'_{\text{Na}^+} + F\Psi'$ — то же в стеклянной фазе.

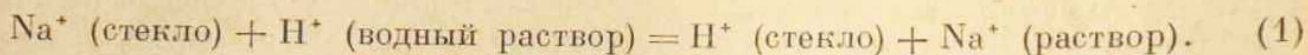
$\mu_{\text{H}^+}, \mu_{\text{Na}^+}$ — химические потенциалы ионов в водном растворе.

$\mu'_{\text{H}^+}, \mu'_{\text{Na}^+}$ — химические потенциалы ионов в стеклянной фазе.

Основные положения обобщенной теории

Излагаемая ниже теория стеклянного электрода основывается на следующих представлениях.

а) Ионы водорода и натрия способны обменно замещать друг друга в стекле (натровом) при действии на него водных растворов согласно химическому уравнению:



Предполагается, что между раствором и поверхностным слоем стекла быстро устанавливается соответствующее обменное равновесие. Толщина этого поверхностного слоя стекла медленно увеличивается со временем.

б) Предполагается, что разность потенциалов между стеклянной фазой и раствором целиком сосредоточена на границе: поверхностный слой стекла — раствор и определяется переходом в раствор из стекла ионов водорода и ионов натрия. Эти два положения (пп. «а» и «б») тождественны аналогичным положениям упрощенной теории стеклянного электрода, изложенной в [1].

в) Ионы водорода, поглощаясь стеклом из раствора, могут образовывать с анионами, имеющимися в стеклянной фазе, l сортов связей, отличающихся друг от друга по прочности. Различие связей ионов водорода в стекле может происходить оттого, что там могут находиться жестко закрепленные анионы, отличающиеся друг от друга составом, структурой или расположением в окружающей их среде. В дальнейшем эти различные сорта связей (или соответствующие анионы) будут обозначаться номерами от 1 до l , которые приписываются в виде индексов к различным относящимся к ним величинам, причем принимается условие о том, что прочность связей растет от номера 1-го к l -му.

Числа мест (анионов) в стекле, в которых может образоваться связь данного сорта, могут быть различными для разных сортов связи. Число мест с данным i -м сортом связи в единице объема стекла будет обозначаться символом N_i^0 , где индекс i обозначает сорт (номер) связи. В некотором данном состоянии стекла ионами водорода могут быть заполнены не все N_i^0 мест, отвечающих связи i -го сорта, а лишь некоторое число $N_i < N_i^0$. Разница $N_i^0 - N_i$ составляет число мест i -го сорта, заполненных ионами натрия. Следовательно, разность $N_i^0 - N_i$ представляет собой концентрацию в стекле ионов натрия, находящихся на местах, в которых ионы водорода образуют связь i -го сорта. Очевидно, общее содержание ионов водорода в стеклянной фазе (в единице объема) будет

$$N = \sum_{i=1}^l N_i, \quad (2)$$

а максимальное возможное содержание их, равное сумме содержания ионов водорода и натрия, т. е. общее число мест для катионов в стеклянной фазе, будет

$$N^0 = \sum_{i=1}^l N_i^0. \quad (3)$$

Общее содержание ионов натрия в стеклянной фазе равно

$$N^0 - N = \sum_{i=1}^l (N_i^0 - N_i). \quad (4)$$

г) Активность ионов натрия в стекле a'_{Na} принимается равной их концентрации, независимо от того, какие места занимают эти ионы:

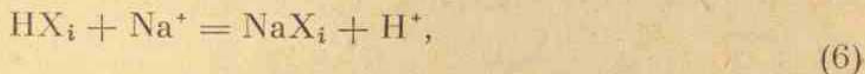
$$a'_{\text{Na}} = N^0 - N. \quad (5)$$

Это положение также тождественно соответствующему положению упрощенной теории [1]. Таким образом связь всех ионов натрия с анионами стекла принимается одинаковой, а коэффициент активности их — равным единице.

Конечные выводы теории не изменятся, если не вводить предположения об однородности связей ионов натрия в стеклянной фазе, а считать, что они различны для различных сортов анионов стеклянной фазы. В этом случае вывод основных соотношений в известной степени усложняется, а некоторые константы приобретают несколько иной смысл (см. Приложение).

д) В стеклянной фазе ионы водорода и натрия, связанные с анионами стекла, имеют некоторую, хотя и очень малую, вероятность превращения в свободные ионы, не связанные с каким-либо определенным анионом. Поэтому можно говорить об определенной активности свободных ионов водорода и натрия (a'_H и a'_{Na}) в стеклянной фазе. Благодаря большой величине энергии связи, концентрация таких не связанных ионов ничтожна, вследствие чего уравнения (2) и (4) могут считаться вполне точными, причем величина N_i , очевидно, представляет собой концентрацию связанных ионов водорода i -го сорта (т. е. молекул HX_i) в поверхностном слое стекла, а $(N_i^0 - N_i)$ — концентрацию ионов натрия, связанных с анионами стекла X_i .

Между свободными ионами натрия и водорода, с одной стороны, и ионами, связанными с каким-либо определенным сортом анионов, с другой стороны, в стеклянной фазе устанавливается равновесие по схеме:



где X_i означает анион i -го сорта в стеклянной фазе.

По соображениям, изложенным в [1], коэффициенты активности ионов водорода и натрия, связанных с анионами данного сорта, в первом приближении можно считать постоянными*, т. е. активности связанных ионов можно считать пропорциональными их концентрациям.

По закону действующих масс, примененному к процессу обмена ионов внутри стеклянной фазы, протекающему по схеме (6), между активностями свободных ионов и связанных ионов (т. е. молекул HX_i и NaX_i) существует связь:

$$\frac{a'_\text{H}}{a'_{\text{Na}}} \frac{N_i^0 - N_i}{N_i} = \alpha_i \quad \text{или} \quad \frac{a'_\text{H}}{a'_{\text{Na}}} = \frac{\alpha_i N_i}{N_i^0 - N_i}. \quad (7)$$

Величина константы равновесия α_i , которая включает в себя постоянные коэффициенты активности связанных ионов водорода и натрия, зависит от прочности связи ионов водорода с анионами i -го сорта и, следовательно, будет различной для разных сортов связи: чем прочнее связаны ионы водорода с анионами стекла, тем меньше константа α_i .

* Это значит, что энергия связи ионов натрия и водорода с соответствующим анионом X_i не зависит от степени замещения ионов натрия на ионы водорода в окружающих молекулах стеклянной фазы.

Это уравнение можно написать для каждого сорта анионов стекляннй фазы

$$\frac{a'_H}{a'_{Na}} = \frac{\alpha_1 N_1}{N_1^0 - N_1} = \frac{\alpha_2 N_2}{N_2^0 - N_2} = \dots = \frac{\alpha_i N_i}{N_i^0 - N_i} = \dots = \frac{\alpha_l N_l}{N_l^0 - N_l}.$$

Отсюда на основании (4)

$$\frac{a'_{Na}}{a'_H} = \frac{\sum_{i=1}^l (N_i^0 - N_i)}{\sum_{i=1}^l \alpha_i N_i} = \frac{N^0 - N}{\sum_{i=1}^l \alpha_i N_i}. \quad (8)$$

Из уравнений (8) и (5) следует

$$a'_H = \sum_{i=1}^l \alpha_i N_i. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что при сделанных допущениях* активность ионов водорода в стекляннй фазе можно рассматривать как величину, складывающуюся аддитивно из «парциальных активностей» ионов водорода, связанных с анионами различных сортов. Эти «парциальные активности» представляют собой произведения из концентрации соответствующих молекул на константу равновесия α_i :

$$\alpha_i N_i.$$

Поэтому константы α_i можно интерпретировать как своего рода коэффициенты активности соответствующих связанных ионов водорода.

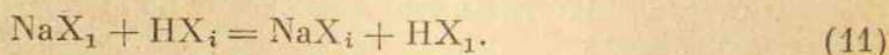
Уравнения (7) содержат $l - 1$ равенств вида:

$$\frac{N_i^0 - N_i}{\alpha_i N_i} = \frac{N_1^0 - N_1}{\alpha_1 N_1}$$

или

$$\frac{N_1(N_i^0 - N_i)}{(N_1^0 - N_1)N_i} = \frac{\alpha_i}{\alpha_1} = \text{const.} \quad (10)$$

Уравнение (10) представляет собой закон действия масс, примененный к процессу



Здесь X_i и X_1 обозначают анионы стекляннй фазы, образующие с ионами водорода i -й и 1-й сорта связи. Процесс (11) представляет собой реакцию обмена ионов натрия и водорода внутри стекляннй фазы между местами с i -й и 1-й связью водородных ионов. Константа равновесия этой реакции равна отношению коэффициентов активности связанных ионов водорода с i -й и 1-й связью $\left(\frac{\alpha_i}{\alpha_1}\right)$, что совершенно естественно, так как разница между начальным и конечным состояниями реакции (11) заключается в разнице коэффициентов активности связанных ионов водорода.

* Эти допущения следующие: 1) коэффициенты активности ионов водорода в стекляннй фазе, связанных с анионами данного сорта, являются величинами постоянными, но различными для разных сортов анионов; 2) коэффициент активности связанных ионов натрия постоянен и одинаков для всех сортов анионов. Он принят равным единице.

е) Соотношение между активностями свободных ионов водорода и натрия в стеклянной и водной фазах можно получить, рассматривая обмен этих ионов между обеими фазами, который представляет собою гетерогенную реакцию, выражаемую уравнением (1). Применение закона действующих масс к этой реакции дает

$$k \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}} = \frac{a'_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}} \quad (12)$$

Из уравнений (12) и (7) получается

$$k \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}} = \frac{N_i^0 - N_i}{\alpha_i N_i} \quad \text{или} \quad N_i = \frac{N_i^0}{1 + \alpha_i k \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}}}$$

Отсюда и из уравнения (9) можно найти зависимость активности свободных ионов водорода в поверхностном слое стеклянной фазы от состава жидкой фазы

$$a'_{\text{H}} = \sum_{i=1}^l \alpha_i N_i = a_{\text{H}} \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i N_i^0}{a_{\text{H}} + \alpha_i k a_{\text{Na}}} \quad (13)$$

Константа обмена k в уравнении (12) характеризует относительную разницу в прочностях связи ионов водорода и натрия в стеклянной фазе (по сравнению с водной). Ее численное значение зависит также от выбора стандартного состояния для ионов водорода в стеклянной фазе*. Стандартное состояние может быть выбрано различным образом. В этой статье стандартное состояние для этих ионов в стеклянной фазе определяется условием $\alpha_1 = 1$, т. е. за стандартное состояние ионов водорода принято состояние связанных ионов в молекулах HX_1 (см. ниже).

Вывод обобщенного уравнения для потенциала стеклянного электрода

Условием равновесия ионов в гетерогенной среде является равенство электрохимических потенциалов ионов каждого рода во всех фазах [6]. Для равновесия на границе: стеклянный электрод—раствор это приводит к равенствам:

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+} = \bar{\mu}'_{\text{H}^+} \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_{\text{Na}^+} = \bar{\mu}'_{\text{Na}^+}$$

или

$$\varphi = \Psi' - \Psi = \frac{\mu_{\text{H}^+} - \mu'_{\text{H}^+}}{F} = \frac{\mu_{\text{Na}^+} - \mu'_{\text{Na}^+}}{F} \quad (14)$$

При подстановке в (14) значений

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln a_{\text{H}} \quad \text{и} \quad \mu'_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{0'} + RT \ln a'_{\text{H}}$$

получается

$$\varphi = \frac{\mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{H}^+}^{0'}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}}}{a'_{\text{H}}}$$

* Стандартное состояние для ионов натрия в стеклянной фазе определено уравнением (5).

Вводя обозначение $\frac{\mu_{H^+}^0 - \mu_{H^+}^{0'}}{F} = \varphi_1^0$, можно привести полученное уравнение к виду:

$$\varphi = \varphi_1^0 - \vartheta \ln \frac{a_H'}{a_H}. \quad (15)$$

Величина φ в этом уравнении — разность потенциалов между стеклянной фазой и раствором — может рассматриваться как потенциал стеклянного электрода, так как эти две величины отличаются друг от друга только на постоянную (изотермическую), зависящую от устройства внутренней части стеклянного электрода.

Подстановка значения a_H' из уравнения (13) в уравнение (15) дает для потенциала стеклянного электрода

$$\varphi = \varphi_1^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i N_i^0}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}. \quad (16)$$

Это же самое уравнение получится, если воспользоваться не первым, а вторым из уравнений (14), введя в него активности ионов натрия из уравнения (12) и пользуясь уравнением (13).

Уравнение (16) можно преобразовать, введя в него коэффициенты β_i или γ_i (см. обозначения) вместо величин N_i^0 . Тогда получится

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i \beta_i}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}, \quad (17)$$

где

$$\varphi^0 = \varphi_1^0 - \vartheta \lg N_1^0 \text{ и } \beta_i = \frac{N_i^0}{N_1^0}$$

и

$$\varphi = \varphi_2^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i \gamma_i}{a_H + \alpha_i k a_{Na}}, \quad (18)$$

где

$$\varphi_2^0 = \varphi_1^0 - \vartheta \lg N^0 \text{ и } \gamma_i = \frac{N_i^0}{N^0} = \frac{N_i^0}{\sum_{j=1}^l N_j^0}.$$

Три уравнения (17), (16) и (18) совершенно равнозначны между собой. Они являются математическим выражением обобщенной теории стеклянного электрода, учитывающей различную прочность связи ионов водорода в стеклянной фазе. Из этих трех уравнений наиболее удобным для пользования является уравнение (17). В нем коэффициенты β_i представляют относительные числа мест в стеклянной фазе, в которых ионы водорода дают i -го сорта связь, причем число мест с наиболее слабой связью (связь 1-я) принято за единицу.

Что касается коэффициентов активности α_i , то единица для их измерения может быть выбрана произвольно, так как существенными являются только отношения между ними. Удобно нормировать эти коэффициенты

активности α_i , приняв

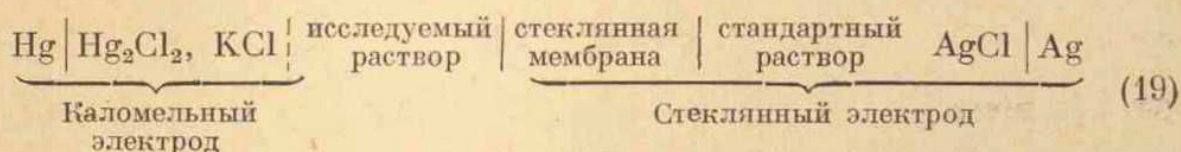
$$\alpha_1 = 1^*.$$

Все остальные коэффициенты активности $\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_l$ будут, очевидно, правильными дробями. При таком условии константу k уравнения (12) можно рассматривать как константу обмена ионов водорода и натрия между раствором и теми анионами стеклянной фазы, которые дают с ионами водорода связь № 1. Тогда константа обмена для мест со связью i -го сорта может быть принята равной

$$\alpha_i k = \frac{N_i^0 - N_i}{N_i} \frac{a_H}{a_{Na}}.$$

Следовательно, различные состояния ионов водорода в стеклянной фазе можно характеризовать или различными коэффициентами активности их, или различными величинами констант обмена их с ионами натрия.

Обычно для измерения рН стеклянным электродом применяются гальванические элементы типа:



Электродвижущая сила (э.д.с.) такого элемента, если пренебречь диффузионным потенциалом:

$$E = \varphi_{\text{AgCl}} - \varphi_{\text{стекл.}} + \varphi - \varphi_c,$$

где φ_{AgCl} — потенциал хлорсеребряного электрода в стандартном растворе (обычно раствор HCl и KCl); $\varphi_{\text{стекл.}}$ — потенциал стеклянной мембраны относительно стандартного раствора; φ — потенциал стеклянной мембраны относительно исследуемого раствора; φ_c — потенциал вспомогательного (каломельного) электрода.

Так как величины φ_{AgCl} , φ_c и $\varphi_{\text{стекл.}}$ не изменяются при изменении состава исследуемого раствора, то, очевидно,

$$E = E^0 + \varphi,$$

где $E^0 = \text{const}$, т. е. э.д.с. элемента от состава раствора зависит точно так же, как и потенциал стеклянной мембраны. Поэтому уравнение (17) может применяться не только для потенциала стеклянной мембраны относительно исследуемого раствора, но и для э.д.с. соответствующего элемента.

Некоторые следствия из обобщенной теории стеклянного электрода

1. Случай однородной связи. Если предположить, что в стекле образуется только один сорт связи ионов водорода (связь 1-я), то обобщенная теория должна привести к тому же результату, что и простая теория. Действительно, если в уравнении (17) положить $l = 1$ (или $\beta_2 = \beta_3 = \dots = 0$), то получается

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg (a_H + k a_{Na}). \quad (20)$$

Это уравнение тождественно с тем, которое было выведено в [1].

* Тем самым в качестве стандартного состояния для ионов водорода в стеклянной фазе выбирается состояние их в молекулах HX_1 .

2. П р е д е л ь н ы е с л у ч а и. Согласно простой теории и в соответствии с опытом стеклянный электрод ведет себя как водородный в растворах с достаточно высокой концентрацией водородных ионов и как натриевый при очень малой концентрации этих ионов. К такому же результату приводит и обобщенная теория.

а) Большая концентрация водородных ионов в растворе:

$$a_H \gg ka_{Na}.$$

В этом случае можно пренебречь в уравнении (17) в знаменателях дробей под знаком логарифма произведениями $\alpha_i ka_{Na}$ по сравнению с a_H .

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i \beta_i}{a_H} = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l (\alpha_i \beta_i) + \vartheta \lg a_H$$

или

$$\varphi = \varphi_a^0 + \vartheta \lg a_H, \quad (21)$$

где константа

$$\varphi_a^0 = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l (\alpha_i \beta_i).$$

Уравнение (21) показывает, что в этих условиях стеклянный электрод ведет себя как водородный.

б) Очень малая концентрация водородных ионов:

$$a_H \ll \alpha_l ka_{Na}.$$

В этом случае в уравнении (17) в знаменателях дробей можно пренебречь величиной a_H . Тогда получится

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg k - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \beta_i + \vartheta \lg a_{Na}$$

или

$$\varphi = \varphi_0^0 + \vartheta \lg a_{Na}, \quad (22)$$

где константа

$$\varphi_0^0 = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \beta_i + \vartheta \lg k.$$

Уравнение (22) показывает, что в этих условиях стеклянный электрод ведет себя как натриевый.

Уравнения (21) и (22) аналогичны соответствующим предельным уравнениям простой теории [1]. Разница заключается только в том, что здесь переходная область распространяется на более широкий диапазон рН. В прежней теории этот диапазон определяется неравенствами:

$$a_H \gg ka_{Na} \text{ и } a_H \ll ka_{Na},$$

а в обобщенной теории:

$$a_H \gg ka_{Na} \text{ и } a_H \ll \alpha_1 ka_{Na}.$$

Такое расширение переходной области находится в полном соответствии с опытом [5].

Постоянные величины φ_a^0 и φ_b^0 легко могут быть определены экспериментально из измерений потенциала стеклянного электрода в области водородной его функции в растворах с известной величиной a_H и в области натриевой функции — в растворах с известной величиной a_{Na} .

При вычитании φ_a^0 из φ_b^0 получается уравнение:

$$\lg \frac{k \sum_{i=1}^l \alpha_i \beta_i}{\sum_{i=1}^l \beta_i} = \frac{\varphi_b^0 - \varphi_a^0}{\vartheta}, \quad (23)$$

правая часть которого может быть определена экспериментально. Это уравнение накладывает условие, которому должны удовлетворять константа обмена k и коэффициенты α_i и β_i для каждого сорта стекла.

Из (21) и (23) получаются уравнения, которые позволяют вычислить φ^0 и k , если известны α_i и β_i :

$$\varphi^0 = \varphi_a^0 + \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \alpha_i \beta_i, \quad (24)$$

$$\lg k = \frac{\varphi_b^0 - \varphi_a^0}{\vartheta} + \lg \frac{\sum_{i=1}^l \beta_i}{\sum_{i=1}^l \alpha_i \beta_i}. \quad (25)$$

Первые слагаемые в правой части уравнений (24) и (25) находятся экспериментально. Что касается вторых слагаемых, то значения содержащихся в них величин α_i и β_i должны быть подобраны для каждого сорта стекла таким образом, чтобы возможно лучше удовлетворить опытным данным. Возможность проверки правильности такого подбора констант будет показана ниже.

Случай, когда в стекле имеется два сорта связей ($l=2$). Для наглядного выяснения физико-химического содержания уравнения (17)*, которое выражает обобщенную теорию, полезно рассмотреть электродное поведение таких стекол, с анионами которых ионы водорода дают только два сорта связи, характеризуемые коэффициентами активности $\alpha_1=1$ и α_2 . Этот случай является наиболее простым для обобщенной теории и в то же время он имеет несомненный практический интерес. Уравнение (17) для $l=2$ принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 - \vartheta \lg \left(\frac{1}{a_H + ka_{Na}} + \frac{\alpha_2 \beta_2}{a_H + \alpha_2 ka_{Na}} \right). \quad (26)$$

Интересно рассмотреть, как влияет изменение величин α_2 и β_2 на ход кривой зависимости φ от рН. Для большей определенности следует при-

* А равным образом и уравнений (16) и (18).

нять определенные значения для эмпирических величин φ_a^0 и φ_0^0 (нормальных потенциалов) в уравнениях (24) и (25). Пусть, например,

$$\varphi_a^0 = 0 \text{ и } \varphi_0^0 = -563 \text{ mV.}$$

Отсюда для различных значений констант α_2 и β_2 можно вычислить соответствующие значения φ^0 и k при помощи уравнений (24) и (25). Результаты таких расчетов приведены в табл. 1 (для 20°C).

На рис. 1 и 2 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (26) для различных значений констант α_2 и β_2 при $a_{\text{Na}} = 1$. Значения вели-

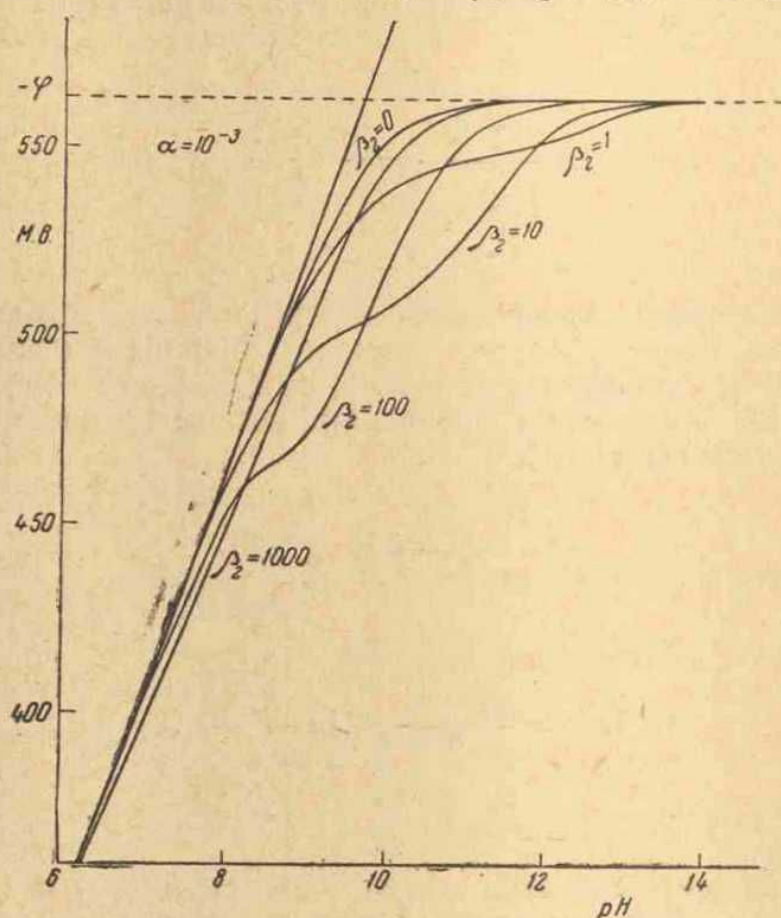


Рис. 1

чин φ^0 и k для расчета этих кривых взяты из табл. 1. Кривые для $\beta_2 = 0$ соответствуют простой теории, т. е. отсутствию более прочно связанных ионов водорода. На рис. 1 изображено семейство кривых для $\alpha_2 = 10^{-3}$, т. е. для такого случая, когда более прочно связанные ионы водорода имеют коэффициент активности, в 1000 раз меньший чем ионы, менее прочно связанные. Отдельные кривые на этом рисунке отличаются значением β_2 . На рис. 2 изображены два семейства кривых, каждое из которых характеризуется определенным значением β_2 ($\beta_2 = 1$ и $\beta_2 = 100$) * при различных значениях α_2 .

Из рис. 1 и 2 можно сделать следующие выводы:

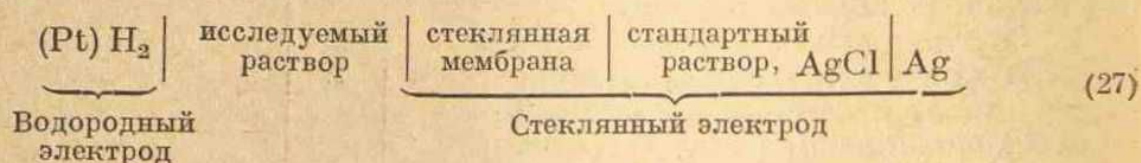
1. Кривые $\varphi(\text{pH})$, как правило, имеют две точки перегиба. Первая соответствует процессу обмена менее прочно связанных ионов водорода

* $\beta_2 = 1$ означает, что число мест со связями того и другого сорта в стекле одинаково, т. е. стекло подобно двухосновной кислоте. $\beta_2 = 100$ означает, что число мест в стекле с более прочной связью в 100 раз больше числа мест с менее прочной связью водородных ионов.

воде стекле основную часть ионов водорода будут представлять ионы с более прочной связью, а ионы с менее прочной связью составляют лишь небольшую примесь. В то же время разница в прочности связи этих ионов сравнительно мала.

Электродвижущая сила стекляннно-водородного элемента

Некоторые исследователи (см., например, [7]) при изучении свойств стеклянных электродов вместо стекляннно-каломельного гальванического элемента (19) пользовались стекляннно-водородным элементом:



Хотя этот элемент и не пригоден для измерения рН, но для исследования самого стеклянного электрода он представляет известные преимущества,

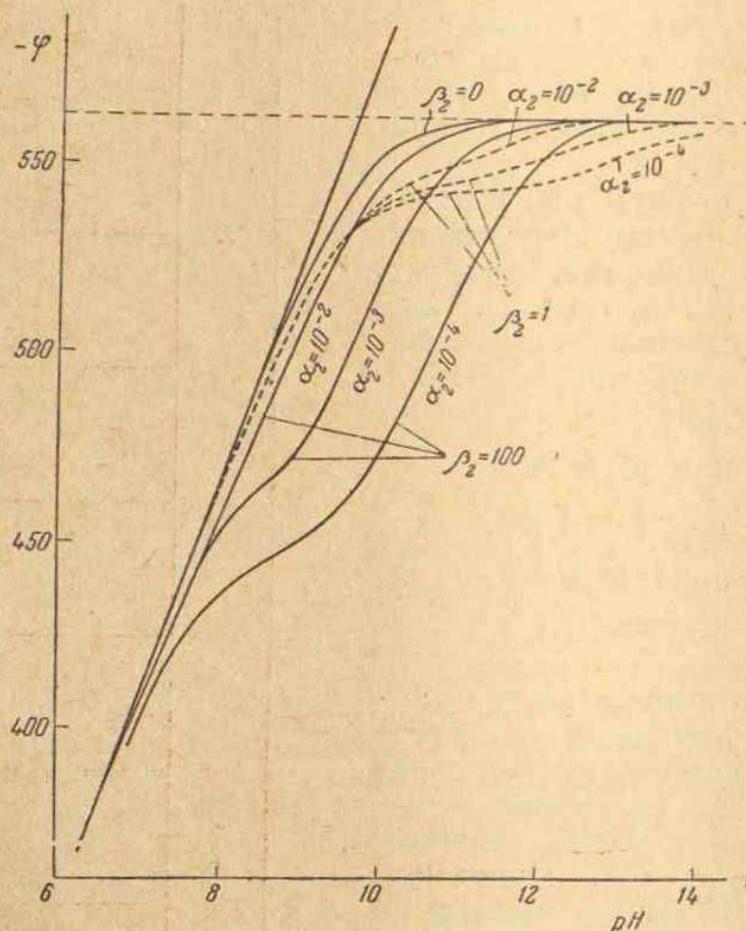


Рис. 2

так как является элементом без переноса и допускает более строгую термодинамическую обработку экспериментальных данных. Здесь будет кратко рассмотрено применение к элементу (27) обобщенной теории стеклянного электрода.

Электродвижущая сила элемента (27) равна разности потенциалов стеклянного и водородного электродов:

$$E = \varphi - \varphi_{\text{H}} = \varphi - \vartheta \lg a_{\text{H}}. \quad (28)$$

Если в уравнение (28) подставить значение φ из (17), то получится

$$E = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i \beta_i}{1 + \alpha_i kx}, \quad (29)$$

где $x = a_{\text{Na}}/a_{\text{H}}$.

Это уравнение показывает, что согласно обобщенной (а следовательно, и простой) теории э. д. с. элемента (27) является однозначной функцией отношения x активностей ионов натрия и водорода в растворе, но не абсолютной величины этих активностей, как это было для э. д. с. элемента (19), выражаемой уравнением (17). Экспериментальная проверка этого заключения будет дана в другой статье.

Отношение активностей x может быть определено в растворе экспериментально различными методами, применяемыми для измерения активностей электролитов. Например, в растворе, содержащем ионы хлора, отношение x может быть определено из измерений активностей NaCl и HCl.

$$x = \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}} = \frac{a_{\text{NaCl}}}{a_{\text{HCl}}}.$$

В щелочных растворах

$$x = \frac{a_{\text{Na}}}{a_{\text{H}}} = \frac{a_{\text{NaOH}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} k_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление паров воды над раствором, а $k_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{OH}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ — константа электролитической диссоциации воды.

Для элемента (27), в котором взят настолько щелочной исследуемый раствор, что в нем $\alpha_i kx \gg 1$ или $\alpha_i k a_{\text{Na}} \gg a_{\text{H}}$, уравнение (29) принимает вид, аналогичный уравнению (22)

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg x + \vartheta \lg \frac{k}{\sum_{i=1}^l \beta_i} = \varphi_0 + \vartheta \lg x. \quad (30)$$

Для растворов, в которых $kx \ll 1$ или $k a_{\text{Na}} \ll a_{\text{H}}$:

$$E = \varphi^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \alpha_i \beta_i = \varphi_a^0, \quad (31)$$

аналогично уравнению (21).

При помощи уравнений (30) и (31) можно определить экспериментально константы φ_a^0 и φ_0^0 , а на основании их по уравнениям (24) и (25) — величины k и φ^0 , если известны константы α_i и β_i .

Если поведение стеклянного электрода подчиняется простой теории, т. е. если $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_l = 0$, то уравнение (29) переходит в

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg (1 + kx), \quad (32)$$

а уравнения (30) и (31) в

$$E = \varphi^0 + \vartheta \lg k + \vartheta \lg x \quad (33)$$

и

$$E = \varphi^0. \quad (34)$$

Уравнения (33) и (34) дают возможность в этом случае определить константу обмена из двух измерений э.д.с. элемента (27): одного в области водородной функции стекла, а другого — натриевой.

На рис. 3 изображены две кривые, графически представляющие уравнение (32) при $\varphi^0 = 0$ для двух значений константы обмена: $k = 10^{-10}$ (кривая 1) и $k = 10^{-8}$ (кривая 2). Горизонтальный участок кривой относится к области значений x , в которой стеклянный электрод проявляет водородную функцию. Прямолинейные наклонные участки кривых соответствуют натриевой функции электродов. Экспериментальные кривые, так же как и кривые, соответствующие обобщенной теории (кривая 3

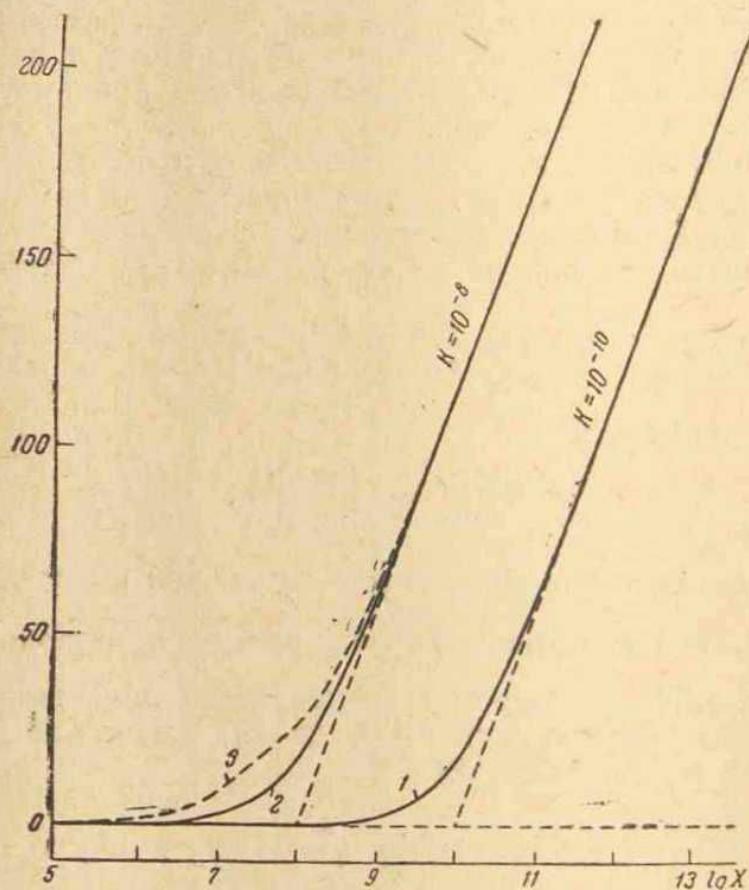


Рис. 3

на рис. 3), отличаются от кривой 2, отвечающей простой теории, более широким интервалом значений x , в котором наблюдается переход стеклянного электрода от водородной функции к натриевой, а также большей величиной отклонений от водородной и натриевой функции в этом интервале.

Сравнение теории с опытом

Как уже было выяснено выше, обобщенная теория стеклянного электрода качественно объясняет расхождения между простой теорией и опытом. Для предварительной количественной проверки обобщенной теории можно воспользоваться экспериментальными данными Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой, полученными ими в 1933 г. и послужившими им для проверки простой теории [5]. Эти экспериментальные данные для потенциала стеклянного электрода (по отношению к насыщенному каломельному) при различных значениях рН и a_{Na} приведены в столбцах 1 и 2 табл. 2 для стекла ЭС-1 состава: SiO_2 — 72%, Na_2O — 22%, CaO — 6%. Приведенные в таблице данные получены при комнатной температуре, колебания которой лежали в пределах $20^\circ \pm 3$. Принимая также во внимание приближенность принятых значений величины a_{Na} для разных концентраций ионов натрия, нужно считать, что наибольшая возможная ошибка данных Б. П. Никольского и Т. А. Толмачевой для потенциала

Таблица 2

рН	—φ экспер. mV	—φ, вычислено по уравнениям					
		(35)	Δ ₁	(36)	Δ ₂	(37)	Δ ₃
$a_{\text{Na}} = 4$ ($c_{\text{Na}} \approx 5$)							
8	500	500	0	500	0	500	0
9	555	558	3	558	3	556	1
9,81	595	599	4	601	6	597	2
10	603	614	11	611	8	607	4
11,5	652	671	19	656	4	657	5
11,72	657	674	17	659	2	660	3
12,08	663	677	14	666	3	667	4
12,37	669	678	9	670	1	672	3
12,5	671	679	8	672	1	673	2
12,78	678	679	1	675	— 3	676	— 2
12,83	677	679	2	675	— 1	676	— 1
13	677	679	2	677	0	677	0
13,28	679	679	0	679	0	679	0
13,4	679	679	0	679	0	679	0
13,61	681	680	— 1	680	— 1	679	— 2
14	680	680	0	680	0	680	0
$a_{\text{Na}} = 2,14$ ($c_{\text{Na}} \approx 3$)							
7,5	475	471	— 4	471		471	— 4
12,3	683						
	677	693	+10		— 3		— 1
12,8	690		16	680	+ 3	682	+ 5
	692	694	4		— 2		— 1
			2	688	— 4	689	— 3
13,2	696	695	— 1	693	— 3	693	— 3
13,6	696	695	— 1	695	— 1	696	0
$a_{\text{Na}} = 0,66$ ($c_{\text{Na}} = 1$)							
9	556	558	2	558	2	557	1
10,4	631	638	7	637	6	634	3
11,2	667	681	14	674	7	669	2
11,64	685	700	15	688	3	685	0
12	696	711	15	696	0	695	— 1
12,81	716	722	6	710	— 6	711	— 5
13,08	718	724	6	715	— 3	716	— 2
13,28	721	724	3	718	— 3	718	— 3
13,61	723	725	2	721	— 2	721	— 2
14	724	725	1	724	0	723	— 1

стеклянного электрода при различных активностях ионов натрия может составлять не менее ± 5 мв.

Путем подбора были найдены такие значения констант α_i и β_i , которые давали хорошее совпадение величин ϕ , вычисленных по уравнению (17), с экспериментальными данными при $a_{\text{Na}} = 4$. Затем при помощи уравнения (17) при тех же значениях α_i и β_i были вычислены потенциалы стеклянного электрода ϕ для различных значений рН при двух других активностях ионов натрия (2, 14 и 0,66). Вычисленные значения ϕ сравнивались с найденными экспериментально. Такое сравнение было произведено при двух предположениях:

1) число сортов связи ионов водорода в стекле равно двум ($l=2$); в этом случае нужно подобрать значения только двух констант α_2 и β_2 ;

2) число сортов связи равно трем ($l=3$); в этом случае необходимо подобрать значения четырех констант α_2 , α_3 , β_2 и β_3 .

Следует отметить, что произвол в подборе численных значений констант α и β сравнительно мал, так как хорошее совпадение с экспериментальными данными при одном значении a_{Na} получается только для узкого интервала значений той и другой константы.

Подобранные значения α_i и β_i , а также вычисленные по уравнениям (24) и (25) из экспериментальных данных при $a_{Na} = 4$ константы k и φ^0 приведены в табл. 3.

В той же таблице приведены вычисленные из экспериментальных данных константы k и φ^0 , соответствующие простой теории (один сорт связи). При подстановке численных значений констант из табл. 3 в уравнение (17) получаются для 20° соответственно три уравнения:

1) для $l=1$ (простая теория)

$$\varphi = -36 + 58 \lg(a_H + 1,95 \cdot 10^{-12} a_{Na}); \quad (35)$$

2) для $l=2$

$$\varphi = -35 - 58 \lg\left(\frac{1}{a_H + 5,6 \cdot 10^{-12} a_{Na}} + \frac{0,04}{a_H + 1,12 \cdot 10^{-13} a_{Na}}\right); \quad (36)$$

3) для $l=3$

$$\varphi = -17 - 58 \lg\left(\frac{1}{a_H + 2,9 \cdot 10^{-11} a_{Na}} + \frac{1}{a_H + 2,9 \cdot 10^{-12} a_{Na}} + \frac{0,1}{a_H + 1,45 \cdot 10^{-13} a_{Na}}\right). \quad (37)$$

Вычисленные по уравнениям (35), (36) и (37) значения потенциала стеклянного электрода приведены в столбцах 3, 5 и 7 табл. 2, в которой они сопоставлены с экспериментально найденными значениями потенциала, приведенными в столбце 2. В столбцах 4, 6 и 8 табл. 2 приведены расхождения Δ между вычисленными по трем уравнениям и найденными экспериментально потенциалами:

$$\Delta = \varphi_{\text{выч.}} - \varphi_{\text{найд.}}$$

Таблица 3

Число сортов связи l	Уравнения	α_2	α_3	β_2	β_3	k	φ^0 , mV
1	(35) (простая теория)	—	—	0	0	$1,95 \cdot 10^{-12}$	—36
2	(36)	0,02	—	2	0	$5,6 \cdot 10^{-12}$	—35
3	(37)	0,1	0,005	10	20	$2,9 \cdot 10^{-11}$	—17

Из таблицы видно, что расчет по уравнению (37) дает хорошее совпадение с опытными данными, причем ни в одном случае расхождение не выходит за пределы возможной экспериментальной ошибки. Расчет по уравнению (36) также дает удовлетворительное, хотя и несколько худшее соответствие с опытом. Однако и в этом случае в переходной области (от водородной к натриевой функции) расхождение с опытом много меньше, чем при применении простой теории [уравнение (35)]. В табл. 4 приведены

Таблица 4

Средние расхождения Δ между вычисленными теоретически и найденными значениями потенциала стеклянного электрода

Принятое число сортов связи l	3	2	1
Вычислено по уравнению:	(34)	(36)	(37)
$\bar{\Delta}$, mV	$\bar{\Delta}_3$	$\bar{\Delta}_2$	$\bar{\Delta}_1$
Среднее значение $\bar{\Delta}$ для всех данных табл. 2	2,0	2,5	6
Среднее значение для переходной области	2,7	3,6	10

средние значения расхождения Δ между теорией и опытом по всем имеющимся данным, а также по данным только для переходной области стеклянного электрода для всех трех разобранных случаев ($l = 1$, $l = 2$ и $l = 3$). Из табл. 4 также видно, что предположения о наличии в электродном стекле трех и двух сортов связи ионов водорода приводят к хорошему соответствию обобщенной теории с опытом. Простая теория, предполагающая наличие только одного сорта связи, давая хорошее соответствие с опытом в областях водородной и натриевой функций стеклянного электрода, приводит для переходной области к грубым отклонениям от экспериментальных данных, достигающим 19 mV, что в несколько раз превышает возможную ошибку опыта.

Особенно существенным подтверждением правильности обобщенной теории стеклянного электрода является то обстоятельство, что константы α и β , подобранные на основании данных для одной концентрации ионов натрия, воспроизводят ход кривой потенциала стеклянного электрода в зависимости от pH при других концентрациях ионов натрия с той же степенью соответствия экспериментальным данным.

Вывод основных уравнений для случая, когда ионы натрия имеют различную прочность связи с разными анионами стеклянной фазы

В этой статье для упрощения все выводы были сделаны в предположении равноценности связей ионов натрия со всеми анионами стеклянной фазы. Однако такое упрощающее предположение не является необходимым. Ниже будет показано, какие изменения вносит принятие неравноценности связей ионов натрия в интерпретацию выводов, сделанных выше. В этом случае константа равновесия α_i в уравнении (7) для различных сортов анионов X_i зависит от прочностей связи не только ионов водорода, но и натрия

$$\alpha_i \sim \left(e^{-\Phi_H/RT} / e^{-\Phi_{Na}/RT} \right),$$

где Φ_H и Φ_{Na} — свободные энергии связи ионов водорода и натрия с анионом стеклянной фазы X_i . Поэтому константу равновесия α_i можно рассматривать как отношение двух величин, из которых одна (α_i^H) определяется прочностью связи ионов водорода, а другая (α_i^{Na}) — ионов натрия с анионами X_i :

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^H}{\alpha_i^{Na}}. \quad (38)$$

Поэтому уравнение (7) можно написать в форме

$$\frac{a'_H}{a'_{Na}} = \frac{\alpha_i^H N_i}{\alpha_i^{Na} (N_i^0 - N_i)} \quad (39)$$

Соответственно этому вместо уравнения (8) получается

$$\frac{a'_{Na}}{a'_H} = \frac{\sum_{i=1}^l \alpha_i^{Na} (N_i^0 - N_i)}{\sum_{i=1}^l \alpha_i^H N_i} \quad (40)$$

или

$$\frac{a'_{Na}}{\sum_{i=1}^l \alpha_i^{Na} (N_i^0 - N_i)} = \frac{a'_H}{\sum_{i=1}^l \alpha_i^H N_i} \quad (41)$$

Левая часть уравнения (41) содержит величины, относящиеся только к ионам натрия, а правая — только к ионам водорода, так как в первом приближении энергия связи, а значит, и величины α_i^H и α_i^{Na} можно считать постоянными, характерными для соответствующих ионов. Поэтому как правая, так и левая дробь в уравнении (41) должны равняться некоторой постоянной величине, которую можно сделать равной единице путем соответствующего нормирования активностей свободных ионов натрия и водорода в стеклянной фазе. Отсюда следует

$$a'_{Na} = \sum_{i=1}^l \alpha_i^{Na} (N_i^0 - N_i) \quad (42)$$

и

$$a'_H = \sum_{i=1}^l \alpha_i^H N_i \quad (43)$$

Вместо прежнего уравнения (9) теперь получилось уравнение (43), а вместо (5) — уравнение (42). Уравнения (42) и (43) позволяют рассматривать не только активность свободных ионов водорода, но и активность свободных ионов натрия как величины, складывающиеся аддитивно из соответствующих «парциальных активностей» связанных ионов $\alpha_i^H N_i$ и $\alpha_i^{Na} (N_i^0 - N_i)$, а величины α_i^H и α_i^{Na} как коэффициенты активности связанных ионов.

Из уравнений (12), (38), (39) и (43) получается взамен (13):

$$a'_H = \sum_{i=1}^l \alpha_i^H N_i = a_H \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i (\alpha_i^{Na} N_i^0)}{a_H + \alpha_i k a_{Na}} \quad (44)$$

Уравнение (44) отличается от (13) только тем, что в нем в числителях дробей под знаком суммы вместо числа анионов i -го сорта N_i^0 стоит произведение $\alpha_i^{Na} N_i^0$.

Для потенциала стеклянного электрода вместо уравнения (16) получается

$$\varphi = \varphi_3^0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^l \frac{\alpha_i (\alpha_i^{Na} N_i^0)}{a_H + \alpha_i k a_{Na}} \quad (45)$$

Уравнение (17) может быть оставлено без изменения его вида, но константы φ^0 и β_i приобретут несколько иной смысл, а именно:

$$\varphi^0 = \varphi_3^0 - \vartheta \lg (\alpha_1^{\text{Na}} N_1^0) \quad (\text{вместо } \varphi^0 = \varphi_3^0 - \vartheta \lg N_1^0)$$

и

$$\beta_i = \frac{\alpha_i^{\text{Na}} N_i^0}{\alpha_1^{\text{Na}} N_1^0} \quad \left(\text{вместо } \beta_i = \frac{N_i^0}{N_1^0} \right).$$

Таким образом, если отказаться от сделанного в статье предположения о равноценности связей ионов натрия со всеми анионами стеклянной фазы, то основное уравнение (17) остается без изменений, но физический смысл входящих в него констант несколько изменяется, а именно:

1. Константа φ^0 включает в себя не концентрацию N_1^0 анионов X_1 , а активность $(\alpha_1 N_1^0)$ ионов натрия, связанных с этими анионами, когда ионы натрия заполняют все N_1^0 мест со связью 1-й.

2. Коэффициенты β_i представляют собою не отношение концентраций анионов X_i и X_1 в стеклянной фазе, а отношение активностей ионов натрия, связанных с анионами X_i и X_1 , когда ионы натрия заполняют все N_1^0 и N_i^0 мест со связями 1-го и i -го сорта. Коэффициент β_1 и в этом случае равен единице.

3. Коэффициенты α_i представляют собою не коэффициенты активности ионов водорода, связанных с анионами X_i , а отношение коэффициентов активности ионов водорода и натрия, связанных с этими анионами, в соответствии с уравнением (38). В этом случае также можно принять $\alpha_1 = 1$, что будет означать, что в качестве стандартного состояния и для ионов натрия и для ионов водорода принято такое состояние их, в котором они связаны с анионами X_1 .

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные критические замечания.

Выводы

Разработана теория, которая позволяет количественно вывести зависимость потенциала стеклянного электрода от рН раствора не только в тех областях, где стеклянный электрод ведет себя как водородный и как натриевый, но и в переходной области. Эта теория основана на представлении о существовании обмена ионами натрия и водорода между стеклянной и водной фазами, причем учитывается неравноценность связей водородных ионов в стекле.

Теория хорошо подтверждается имеющимися экспериментальными данными.

Из теории выведен ряд следствий, характеризующих важнейшие свойства стеклянных электродов.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
9. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
2. Б. П. Никольский и Е. А. Матерова, Журн. физ. химии, 25, 1335, 1951.
3. M. Dole, Journ. Chem. Phys., 2, 862, 1934.
4. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, М.—Л., 1937.
5. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 513, 1937.
6. E. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., 33, 842, 1929; Е. Гуггенгейм, Современная термодинамика, М.—Л., 1941.
7. M. Dole, The Glas Electrode, N. Y., 1940.