

Ю.К. ДЕЛИМАРСКИЙ,
А.В. ГОРОДЫСКИЙ

Электродные
ПРОЦЕССЫ
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ПОЛЯРОГРАФИИ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСК

Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ, А. В. ГОРОДСКИЙ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПОЛЯРОГРАФИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
КИЕВ — 1960

А. Н. Усеп

Книга посвящена обзору современного состояния полярографии. В ней рассматриваются приемы полярографирования неорганических и органических веществ, полярографическая аппаратура, новые методы полярографирования, приемы полярографирования на твердых электродах, полярография расплавов, кинетика полярографических электродных процессов.

Книга рассчитана на студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов вузов, а также работников заводских лабораторий и научных сотрудников.

Ответственный редактор
доктор химических наук *Э. М. Натансон*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивные исследования в области полярографии привели к тому, что эта наука стала самостоятельной отраслью знаний. Если еще сравнительно недавно полярография служила только аналитическим целям, то в последнее время с ее помощью решаются различные вопросы электрохимии, в частности вопросы электрохимической кинетики. Эти вопросы сравнительно мало освещены в монографической литературе. В настоящей книге сделана попытка систематизировать экспериментальные и аппаратные приемы полярографии, а также полярографические электродные процессы.

С точки зрения электрохимической кинетики наибольшее значение приобретают твердые электроды. Исходя из этого, а также из того, что ртутный капельный электрод достаточно изучен и описан в литературе, мы уделили большое внимание твердым электродам.

Поскольку книга не является учебником, мы позволили себе более свободную трактовку рассматриваемых вопросов, которая иногда является нашей личной точкой зрения. За все критические замечания, которые будут сделаны по существу содержания книги, авторы заранее приносят благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

В 1922 г. профессор Пражского университета Ярослав Гейровский разработал новый метод физико-химического исследования [1], который впоследствии был назван полярографическим [2].

Сущность полярографических исследований заключается в получении и анализе кривых, отражающих зависимость силы тока от напряжения в различных электролитических ячейках. Для автоматической регистрации этих кривых Гейровский и Шиката [2] сконструировали прибор — полярограф. Сами кривые получили название полярограмм.

Характерная особенность полярографического метода — применение его для исследования электролитов, содержащих весьма небольшие количества электровосстанавливающихся или электроокисляющихся веществ. В этом случае на полярограммах имеются специальные участки, сила тока которых пропорциональна концентрации реагирующих на электроде веществ. В связи с этим полярографический метод нашел широкое применение в первую очередь в аналитической химии. Значение полярографии для аналитических определений сохраняется и сейчас.

В период возникновения полярография в значительной мере представляла собой эмпирический метод. Однако позднее, в результате исследований школы Гейровского и др., полярография получила и глубокое теоретическое обоснование, были значительно расширены и усовершенствованы экспериментальные приемы полярографии. Полярограммы дают возможность не только определять концентрацию веществ в растворах, но изучать и другие явления, такие как диффузия, комплексообразование, электродная поляризация, кинетика электродных реакций, их обратимость и т. п.

В настоящее время полярография выросла в отдельную отрасль знаний, которой посвящены монографии [3—30, 79], обзорные и вводные статьи [31—67]. Полярография — наука, изучающая изменение потенциала электродов и проходящего через электролитическую ячейку тока при поляризации послед-

ней постоянным или переменным током. Поскольку изменения, происходящие при этом, наиболее полно выражаются при скоростях электролиза, соизмеримых со скоростью подачи реагирующего вещества к электроду, подавляющая часть полярографических исследований проводится в разбавленных растворах, когда на электродах наблюдается явление так называемого предельного тока.

Классическая полярография, созданная Гейровским и его школой, основана на применении капиллярных ртутных электродов. По выражению Гейровского, ртутный капельный электрод является идеальным прибором [6], обеспечивающим высокую воспроизводимость результатов. Действительно, полярография в значительной мере обязана своими поразительными успехами ртутному капельному электроду. На этом электроде в результате точного, повторяющегося механизма образования и отрыва капель создается все время абсолютно одинаковая поверхность с обновленным приэлектродным слоем электролита. После отрыва капли получается новый, но совершенно идентичный электрод, с новым, но идентичным приэлектродным слоем. Это и обуславливает высокую воспроизводимость результатов, получаемых с помощью ртутных капиллярных электродов.

Твердые электроды [68—78] не дают такой воспроизводимости результатов, как ртутный капельный электрод. Поверхность твердых электродов может подвергаться необратимым изменениям, связанным с образованием сплавов, пассивированием и другими процессами.

Приэлектродный слой электролита на твердых электродах обновляется хуже, чем на ртутных капельных, поэтому снятие вольт-амперных кривых с применением твердых электродов связано с известными трудностями. Теоретическая интерпретация полярограмм, полученных с применением твердых электродов, значительно сложнее, чем в случае ртутных капельных электродов.

В связи с этим Гейровский [67] считает, что название «полярография» следует относить лишь к исследованиям, произведенным с помощью капиллярных электродов. Однако применение твердых электродов в полярографии совершенно необходимо. Твердые электроды расширяют пределы применения аналитического полярографического метода, делая его пригодным для исследования анодных процессов, многих неводных растворов, расплавленных солей. Кроме того, твердые электроды позволяют непосредственно исследовать многие электрохимические процессы, которые не могут быть исследованы с помощью ртутных электродов. Применение термина «полярография» только к исследованиям на ртутном капельном электроде значительно сужает рамки полярографии, низводя ее до уровня обычного аналитического метода и умаляя ее значение как одного из важнейших разделов электрохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heyrovsky J., Chem. listy, **16**, 256 (1922).
2. Heyrovsky J., Shikata M., Rec. trav. chim., **44**, 496 (1925).
3. Semerano G., Il polarografo, il suo tecria ed applicazione, Padova, 1932.
4. Heyrovsky J., Použití polarografické metody v praktické chemii, Cs. svaz pro výzkum a zkoušení technicky důležitých latek a konstrukci, Praha, 1933.
5. Semerano G., Il polarografo, il suo teoria ed applicazione. Padova, 1933.
6. Гейровский Я., Полярографический метод, теория и применение, ОНТИ Химтеорет. Л., 1937.
7. Hohn H., Chemische Analysen mit dem Polarographen, Springer, Berlin, 1937.
8. Ilkovič D., Polarografie, Jednota čes. matematiků a fysiků, Praha, 1940.
9. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, Interscience Publishers, New York, 1941.
10. Müller O. H., The polarographic method of analysis, издано J. Chem. Educ., Easton (Penn., USA), 1941.
11. Heyrovsky J., Polarographie, theoretische Grundlagen, praktische Ausführungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode, Springer, Wien, 1941.
12. Verdier E. T., Methode polarographique d'electroanalyse, Herman Co, Paris, 1943.
13. Heyrovsky J., Polarography, J. W. Edwards, Ann. Arbor (Mich., USA), 1944.
14. Hohn H., Chemical analysis with the polyrograph. J. W. Edwards, Ann Arbor (Mich., USA), 1944.
15. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, Interscience Publishers, New York, 1946.
16. Колътгоф И. М., Лингейн Дж. Дж., Полярография, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
17. Majer V., Polarografické rozborý, Čs. spol. chem., Praha, 1949.
18. Stackelberg M. v., Polarographische Arbeitsmethoden, W. de Gruyter K°, Berlin, 1950.
19. Scholander A., Introduction to practical polarography, J. Gjellerups, Copenhagen, 1950.
20. Гейровский Я., Техника полярографического исследования, ИЛ, М., 1951.
21. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, Interscience Publishers, New York, 1952.
22. Tockstein A., Teoretická polygrafie, Praha, 1952.
23. Шевченко И. Т., Городыский В. И., Полярография в онкологии, Госмедиздат УССР, 1953.
24. Delahey P., New instrumental methods in electrochemistry, Interscience Publishers, New York—London, 1955.
25. Кута Я., Трифионов А., Въведение в полярографията, Наука и Изкуство, София, 1955.
26. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, Interscience Publishers, New York—London, 1956.
27. Petrovici C., Introducere in polarografie, Ed. tehn., Bucuresti, 1956.
28. Brezina M., Zuman P., Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Akad. Verlagsges., Geist und Partig K.—G., Leipzig, 1956.
29. Делакей П., Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, М., 1957.
30. Milner G. W. C., The principle and application of polarography and other electroanalytical processes, Longmans—Green—Co, London—New York—Toronto, 1957.

31. Нейговский J., Chem. listy, 24, 419 (1930).
32. Kemula W., Z. Elektrochem., 37, 779 (1931).
33. Нейговский J., Mikrochemie, 12, 25 (1932).
34. Бурксер Е. С., Потапов Н. П., Материалы ко II Всесоюз. совещ. заводск. лабор. хим. пром., ОНТИ НКТП, Л.—М., 1935, стр. 137.
35. Варасова Е. Н., Сб. «Современные методы физико-химического анализа», вып. 2, ОНТИ Химтеорет, Л., 1935, стр. 82.
36. Holman H., Z. anal. Chem., 107, 424 (1936).
37. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж., Успехи химии, 8, 1652 (1939).
38. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Chem. Rev., 24, 1 (1939).
39. Perley G. A., Trans. Electrochem. Soc., 76, 91 (1939).
40. Müller O. H., J. Chem. Educ., 18, 65, 111, 172, 227, 230 (1941); Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 99 (1942).
41. Нейговский J., Mikrochemie, 32, 103 (1943).
42. Кольтгоф И. М., Заводская лаборатория, 11, 626 (1945).
43. Cule Davis W., Analyst, 71, 49 (1946), 72, 273 (1947).
44. Brdička R., Chem. listy, 41, 262 (1947).
45. Нейговский J., Analyst, 72, 229 (1947).
46. Vavrucl I., Chem. Obzor, 22, 203 (1947).
47. Strubl R., Chemie, 4, 11, 35, 59, 83, 107, 133, 152, 169, 185 (1948).
48. Lingane J. J., Anal. Chem., 21, 45 (1949).
49. Tanaka N., Science (Кагаку), 20, 386, 456 (1950); Chem. Abstr., 45, 10095e (1951).
50. Нейговский J., Сб. I Междунар. полярогр. съезда, ч. 1, Pířodovědecke vydavatelství, Praha, 1951, стр. 5, 13, 22.
51. Lewis J. A., Ind. Chemist, 29, 172 (1953); Chem. Abstr., 49, 7417b (1955).
52. Делимарский Ю. К., Успехи химии, 23, 766 (1954).
53. Souchaу P., Proc. Meet. Intern. Comm. Electrochem., Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, стр. 425.
54. Schindler K., Chem. Rundschau, 8, 361 (1955); РЖХим., 39194 (1956).
55. Suzuki M., J. Electrochem. Soc. Япон (Дэнки кагаку), 23, 506 (1955).
56. Кольтгоф И. М., Успехи химии, 24, 673 (1955).
57. Пятницкий И. В., Заводская лаборатория, 21, 798 (1955).
58. Нейговский J., Analyst, 81, 189 (1956).
59. Reynolds G. F., Research, 9, 170 (1956); РЖХим., 8384 (1957).
60. Tachi I., J. Electrochem. Soc. Япон (Дэнки кагаку), 24, 606 (1956).
61. Делимарський Ю. К., Наук. зап. Київськ. держ. ун-ту, № 13, 99 (1956).
62. Shinagawa M., Chem. and Chem. Ind. (Кагаку то корё), 9, 167 (1956); РЖХим., 26323 (1957).
63. Нейговский J., Acta chim. Acad. sci. hung., 9, 3 (1956).
64. Doležal J., Collection, 21, 113, 251 (1956).
65. Hume D. N., Anal. Chem., 28, 625 (1956).
66. Чжу Цзун-Лин, Чжиу шэнлисюэгуансюнь, № 1, 55 (1957); РЖХим., 55781 (1957).
67. Гейровский Я., Заводская лаборатория, 23, 668 (1957).
68. Salomon E., Z. phys. Chem., 24, 55 (1897), 25, 365 (1898).
69. Герасименко П., Укр. хем. ж., 4, 439 (1929).
70. Laitinen H. A., Kolthoff I. M., Nature, 144, 549 (1939); J. Phys. Chem., 45, 1061, 1079 (1941).
71. Скобец Е. М., Качерова С. А., Заводская лаборатория, 13, 133 (1947).
72. Скобец Е. М., Беренблюм Л. С., Атаманенко Н. Н., Заводская лаборатория, 14, 131 (1948).
73. Скобец Е. М., Туров П. П., Рябоконт В. Д., Заводская лаборатория, 14, 772 (1948), 15, 912 (1949).

74. Скобец Е. М., Панченко И. Д., Рябokonь В. Д. Заводская лаборатория, 14, 1307 (1948).
75. Скобец Е. М., Туров П. П., Заводская лаборатория, 15, 414 (1949).
76. Скобец Е. М., Атаманенко Н. Н. Заводская лаборатория, 15, 1591 (1949).
77. Скобец Е. М., Кавецкий Н. С., Заводская лаборатория, 15, 1299 (1949), 18, 39 (1952); ЖФХ, 24, 1486 (1950).
78. Скобец Е. М., Полярография на твердых электродах. Диссертация, МВО СССР, КЛХИ, Киев, 1951; Труды II Всесоюз. конф. теор. прикл. электрохим., Изд-во АН УССР, 1949, стр. 341.
79. Spralepka M., Polarograficke metody v metalurgii, SNTL, Praha, 1954.

Глава 1

ОСНОВЫ ПОЛЯРОГРАФИИ

§ 1. ПРИНЦИП ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поляризационные кривые (полярограммы) снимаются следующим образом. На электролитическую (полярографическую) ячейку подается изменяющееся напряжение. Сила проходящего через ячейку тока фиксируется для каждого значения напряжения чувствительным гальванометром. При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку на ее электродах возникает электродвижущая сила, противодействующая прохождению тока. Обратная электродвижущая сила возникает вследствие того, что разрядившиеся и накапливающиеся на электродах вещества обладают естественным стремлением к обратному процессу. Обратная электродвижущая сила определяется разностью потенциалов между электродами. Чем больше сила тока, проходящего через ячейку, тем выше разность потенциалов между электродами. Изменение потенциала электрода в зависимости от силы проходящего через электрод тока называется поляризацией. Подаваемое на ячейку напряжение расходуется на то, чтобы преодолеть разность потенциалов между электродами и падение напряжения от сопротивления электролита:

$$U = f_1(i) = \varphi_a - \varphi_k + i\rho, \quad (1.1)$$

где U — напряжение, поданное на ячейку, i — сила проходящего тока, φ_a — потенциал анода, φ_k — потенциал катода, ρ — сопротивление ячейки.

Из трех величин в балансе напряжения (потенциал анода, потенциал катода и падение напряжения в электролите) целесообразно выделить отдельно одну — ту, которая представляет интерес для исследования. Две другие величины поэтому необходимо свести к нулю или сделать постоянными, независимыми от тока, чтобы их можно было учесть. При полярографических исследованиях проходящие через ячейку токи малы, поэтому величиной $i\rho$ можно пренебречь. Один из электродов

(микроэлектрод) делают значительно меньше другого (макроэлектрода). Через оба электрода проходит ток одной и той же величины, но плотность проходящего тока при этом различна. При изменении силы тока плотность тока на макроэлектродном электроде изменяется незначительно по сравнению с плотностью тока на микроэлектродном электроде. Изменением потенциала (поляризацией) макроэлектрода можно пренебречь и считать его потенциал постоянным. Вместо макроэлектрода можно также пользоваться любым неполяризующимся электродом, годным для данных исследований (например, каломельным).

После указанных оговорок уравнение (1.1) будет иметь такой вид:

$$U - \varphi_a = -\varphi_k = f_k(i) \quad (1.2)$$

для катодных процессов и

$$U + \varphi_k = \varphi_a = f_a(i) \quad (1.3)$$

для анодных процессов. Кривая ток — напряжение отразит функцию

$$f_k(i) \quad \text{или} \quad f_a(i).$$

Пример полярограммы представлен на рис. 1. При подаче возрастающего напряжения на электролитическую ячейку через нее вначале проходит небольшой, так называемый остаточный ток (участок OA). Это явление обусловлено тем, что не все ионы данного сорта равноценны в энергетическом отношении, т. е. по своей способности к разряду. При малых напряжениях будет разряжаться лишь очень небольшая часть ионов с высоким энергетическим уровнем, а основная масса ионов данного сорта сможет разряжаться только тогда, когда подаваемое напряжение будет достаточно велико. Потенциал электрода, при котором начинается интенсивный разряд ионов данного сорта, носит название потенциала разряда (точка A). При достижении потенциала разряда каких-либо ионов на электроде сила тока резко возрастает с напряжением (участок ABC). Это возрастание силы тока не может, однако, происходить беспредельно. При достаточно большой силе тока, т. е. при достаточно большой скорости разряда, все ионы, находящиеся вблизи электрода (в приэлектродном слое), успевают разрядиться, и дальнейший разряд будет возможен лишь за счет поступления ионов из глубины раствора. Таким образом, и сила тока будет ограничена скоростью доставки этих ионов из глубины раствора к электроду. На полярограмме это будет отражено участком так называемого предельного тока (участок CD), когда сила тока почти не меняется с напряжением. Скорость доставки ионов к электроду тем больше, чем больше концентрация этих ионов. Таким образом, предельный ток пропорционален концентрации реагирующего вещества.

Предельный ток может быть получен не для всех ионов, находящихся в электролите. Если концентрация исследуемых ионов недостаточно мала, то предельный ток не будет достигнут. Обычно при полярографическом анализе исследуются 10^{-5} — 10^{-2} -н. растворы электролитов, для которых предельный ток хорошо выражен.

Приведенная на рис. 1 полярографическая кривая называется еще полярографической волной, а величина предельного тока — высотой волны и обозначается обычно i_d . Потенциал электрода при силе тока, равной половине

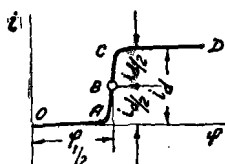


Рис. 1. Полярографическая кривая.

предельного (точка B), носит название потенциала полуволны и обозначается $\varphi_{1/2}$. Величина потенциала полуволны не зависит от концентрации исследуемого иона, а зависит только от его природы и поэтому может служить для качественной характеристики исследуемых веществ.

Таким образом, полярографическая волна может быть использована для одновременного количественного (высота волны) и качественного (потенциал полуволны) химического анализа.

Рассмотрим случай, когда исследуемый электролит содержит несколько видов ионов A, B, C и т. д., способных разряжаться на электродах независимо друг от друга. При подаче на ячейку возрастающего напряжения поочередно достигается потенциал разряда этих ионов. Вначале через ячейку проходит остаточный ток, обусловленный разрядом незначительных количеств ионов A, B, C. После достижения потенциала разряда ионов A сила тока резко возрастает за счет их разряда. Возрастание тока прекращается, когда скорость разряда ионов A достигает предельной скорости их доставки к приэлектродному слою. Дальнейший разряд ионов A происходит с постоянной скоростью, равной скорости их доставки к электроду. Независимо от скорости разряда ионов A при дальнейшем увеличении напряжения может быть достигнут потенциал разряда ионов B. Сила тока возрастает за счет разряда этих ионов и будет увеличиваться, пока скорость разряда ионов B не достигнет предельной скорости их доставки к электроду. Гальванометр будет показывать предельный ток, обусловленный совместным разрядом ионов A и B с постоянной скоростью. При дальнейшем росте напряжения эти явления повторяются для иона C. Каждый из этих ионов дает свою волну на полярограмме (рис. 2). Такая сложная полярограмма называется полярографическим спектром.

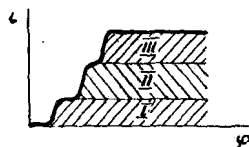


Рис. 2. Полярографический спектр:

I—выделение ионов A; II—выделение ионов B; III—выделение ионов C.

Получение полярограммы с волнами разряда нескольких ионов, очевидно, возможно только тогда, когда их потенциалы разряда достаточно между собой разнятся. В противном случае разряд ионов *B* может начаться раньше, чем будет достигнут предельный ток ионов *A*, и две волны сольются в одну. Такое явление происходит, например, при совместном полярографировании ионов калия и натрия на фоне хлористого тетраметил-аммония.

§ 2. ОСТАТОЧНЫЙ ТОК

Прохождение постоянного тока через электролиты характеризуется тем, что при подаче возрастающего напряжения (рис. 3) на электролитическую ячейку (исключая некоторые редкие случаи типа $\text{Hg}[\text{Hg}^+|\text{Hg}]$) через нее вначале проходит небольшой — остаточный ток (участок *OA*). При достижении определенной величины подаваемого напряжения (напряжения разложения) проходящий через ячейку ток заметно увеличивается (участок *AB*) и продолжает почти линейно возрастать с напряжением (участок *BC*) вплоть до области предельных токов.

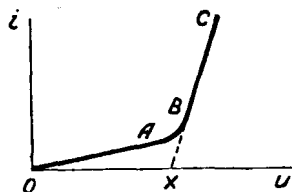


Рис. 3. Кривая ток — напряжение.

Для полярографических исследований изучение этих явлений представляет безусловный интерес, поскольку разделение ионов основано на различии в их потенциалах разряда. Остаточный ток считается в полярографии током мешающим, поскольку он искажает, а иногда и маскирует полярографические волны.

Фарадеевские токи

Указанные явления исследовались еще Гельмгольцем [1], подробное же их рассмотрение и объяснение дано Лебланом [2, 3], взгляды которого до сих пор общеприняты в электрохимической литературе [4—9].

При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку продукты электрохимической реакции, выделившись на электродах, образуют гальванический элемент, э. д. с. которого направлена против внешнего напряжения. Ионам, разряжающимся на электродах, необходимо сообщить энергию, достаточную для преодоления потенциала данного электрода. Другими словами, внешнее напряжение должно превышать обратную э. д. с. ячейки (*E*). Тогда

$$U = E + i\rho. \quad (1.4)$$

По Леблану, *E* имеет для каждого случая постоянное, строго определенное значение, не зависящее от силы проходящего тока.

Если принять, что $E = \text{const}$, то кривая ток—напряжение должна проходить не по $OABC$, а по $OXBC$. Происхождение участка OA (остаточного тока) Леблан объясняет недостаточной насыщенностью поверхности электродов продуктами электролиза, за счет чего возможно прохождение тока ниже напряжения разложения.

Такое объяснение может быть применено только к тем случаям, когда продукты электролиза могут тем или иным способом удаляться с электродной поверхности, в противном случае произойдет неизбежное насыщение поверхности в условиях стационарного процесса. Кроме того, такое объяснение является грубо приближенным.

Рассмотрим случай выделения водорода на платиновом электроде. Выделяющийся водород адсорбируется на электроде и обуславливает возникновение обратной э. д. с., величина которой определяется поверхностной концентрацией водорода на платине. С другой стороны, адсорбированный водород может удаляться с электродной поверхности вследствие десорбции и диффузии. Величина обратной э. д. с. будет поэтому уменьшаться, обуславливая прохождение тока. По мере увеличения подаваемого напряжения будет увеличиваться количество выделяющегося водорода, поверхностная концентрация его на платине и количество водорода, удаляющегося с электрода. По Леблану [3, стр. 372], «если... все более и более увеличивать концентрацию выделяющегося газа, то она в конце концов достигнет такой величины, что газ, по мере того как он вновь прибавляется, будет улетучиваться». Этот момент Леблан называет точкой разложения. Однако очевидно, что для установившихся процессов при любом электродном потенциале и при любом приложенном напряжении количество выделяющегося газа равно количеству газа, удаляющегося с поверхности электрода. Таким образом, леблановская точка разложения не относится к вполне определенному потенциалу, а может быть отождествлена с любой точкой на кривой ток—напряжение. Следовательно, нет никакой принципиальной разницы между обычным и остаточным током.

Подобные явления происходят во всех случаях, когда продукты электролиза имеют возможность удаляться с электродной поверхности. В случае электролиза расплавленных хлоридов щелочных металлов большой остаточный ток можно объяснить тем, что выделившийся металл окисляется и тем самым удаляется с электродной поверхности. Если же такое удаление в том или ином случае невозможно, то леблановская теория оказывается бессильной объяснить происхождение остаточных фарадеевских токов и вынуждена ссылаться на разряд каких-то гипотетических посторонних ионов, якобы присутствующих в электролите [10, стр. 121].

Кроме всего сказанного, леблановская теория не согласуется

с современными теориями перенапряжения, приписывая последнему независимое от тока постоянное значение.

Правильное объяснение напряжению разложения, перенапряжению и происхождению остаточных токов дает применение к электролитам статистики Больцмана.

Все ионы, составляющие электролит, так же как и молекулы газа, подчиняются, согласно закону распределения энергии Больцмана, соотношению

$$\frac{dN_{\varepsilon}}{N} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon, \quad (1.5)$$

где $\frac{dN_{\varepsilon}}{N}$ — доля ионов с энергией ε среди общего числа ионов N , k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Эта зависимость выражается кривой распределения энергии (рис. 4).

Рассмотрим с этой точки зрения электролитическую ячейку со скомпенсированной или отсутствующей первоначальной э. д. с. (например, $\text{Pt}|\text{KCl}|\text{Pt}$).

При подаче возрастающего напряжения на электроды прежде всего будут разряжаться ионы с большим энергетическим уровнем. Кривая распределения энергии асимптотически приближается к оси Оε. Из этого следует, что в электролите всегда имеется некоторое малое количество ионов, способное разряжаться даже при самых малых напряжениях. С увеличением подаваемого напряжения в электродную реакцию будут включаться ионы со все меньшим энергетическим уровнем, количество разряжающихся ионов (сила тока) будет возрастать. При некотором напряжении, достаточном для разряда ионов с энергией ε_0 , в процессе электролиза будут участвовать все ионы, находящиеся справа от ME (рис. 4). Дальнейшее увеличение напряжения приводит к увеличению количества ионов, способных разряжаться.

Таким образом, часть ионов способна разряжаться при любых подаваемых на ячейку напряжениях. Сила тока определяется количеством ионов, способных разряжаться. Термин «напряжение разложения» теряет свой физический смысл и может служить лишь в качестве приближенной характеристики кривой ток—напряжение, отражающей разряд достаточно большой части ионов.

Формула (1. 5) Больцмана дает возможность математически объяснить зависимость э. д. с. поляризации от плотности тока, т. е. весь ход кривой ток — напряжение. Сила тока на электроде, согласно законам химической кинетики, пропорциональна числу ионов N_A , способных разряжаться, т. е. числу ионов,

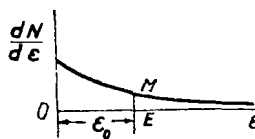


Рис. 4. Распределение энергии ионов.

энергия которых выше некоторой энергии A :

$$i = k_1 N_A. \quad (1.6)$$

Интегрирование уравнения (1.5) дает для этого случая

$$N_A = -N \int_A^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left(-\frac{d\varepsilon}{kT} \right) = N e^{-\frac{A}{kT}}. \quad (1.7)$$

Тогда

$$i = k_1 N e^{-\frac{A}{kT}}. \quad (1.8)$$

При переходе к молярным концентрациям получим

$$i = k_2 c e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (1.9)$$

где c — концентрация ионов, R — газовая постоянная.

Энергия A находится в следующей зависимости от потенциала электрода [11]:

$$A = A_0 + \alpha \varphi n F, \quad (1.10)$$

где A_0 — энергия при $\varphi = 0$, α — коэффициент, φ — потенциал электрода.

Тогда

$$i = k_2 c e^{-\frac{A_0 + \alpha \varphi n F}{RT}}, \quad (1.11)$$

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (1.12)$$

Кривая ток — напряжение является, таким образом, логарифмической кривой, ветви которой можно лишь приближенно рассматривать как прямые линии OA и BC (см. рис. 3).

Нефарадеевские токи

Кроме остаточного тока, который обязан своим происхождением разряду ионов электролита и поэтому называется фарадеевским, в полярографических ячейках возможно также прохождение так называемых нефарадеевских токов, когда ионы на электродах не разряжаются. Нефарадеевские остаточные токи объясняются зарядкой межэлектродной емкости [10] и частичной электронной проводимостью электролита [12, 13].

На границе между электродом и электролитом электрические заряды, находящиеся в электроде, и ионы противоположного знака в электролите у поверхности электрода образуют двойной электрический слой, который может быть представлен эквивалентной цепью, состоящей из последовательно включенных конденсатора и сопротивления (рис. 5). Приложенное к элек-