

УДК 541.13

МЕЖФАЗНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ  
НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*Маркин В. С., Волков А. Г.*

Рассмотрены теоретические аспекты расчета и измерения межфазной разности потенциалов на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Обсуждена нетермодинамическая тетрафенилборатная гипотеза, позволяющая определить стандартные потенциалы распределения ионов. Проанализированы электрохимические свойства заряженных межфазных границ. Приведены уравнения для межфазных скачков потенциала при наличии донановского равновесия, неполной диссоциации соли, двух электролитов с общим ионом, комплексообразования в одной из фаз, окислительно-восстановительного равновесия. Рассмотрены экспериментальные методы измерения межфазной разности потенциалов и проверки термодинамической теории потенциалов распределения на обратимых границах раздела.

Библиография — 93 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1963
II. Границы раздела . . . . .	1964
III. Межфазные потенциалы . . . . .	1964
IV. Измерение межфазных скачков потенциала . . . . .	1979
V. Проверка термодинамической теории межфазных потенциалов . . . . .	1986

## I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем современной химии является выяснение механизма разделения зарядов на границе двух несмешивающихся жидкостей. Решение этой задачи необходимо для развития межфазного и поверхностного катализа, электрохимии и коллоидной химии, искусственного фотосинтеза и биохимии, совершенствования процессов экстракции и создания ион-селективных электродов.

Электрохимия границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов существенное развитие получила лишь в последнее столетие. Однако несмотря на большие успехи, в этой области физической химии существует много неясностей и нерешенных вопросов. В настоящем обзоре мы попытаемся описать основные свойства заряженных межфазных границ двух несмешивающихся растворов электролитов.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, как и на любой межфазной границе, возникает разность электрических потенциалов, которую для равновесных систем называют граничной разностью потенциалов, или, сокращенно, граничным потенциалом [1].

Дискуссия о природе скачков потенциалов на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов восходит к началу века [2]. Несмотря на кажущуюся простоту, эта проблема сохраняет актуальность до сих пор [3—6]. Некоторые авторы [7, 8] без достаточного основания переносят теорию Допнана [9], развитую для расчета разности потенциалов между растворами электролитов в двух одинаковых растворителях  $\alpha$  и  $\alpha'$ , отличающимися только ионным составом, на систему двух произвольных несмешивающихся жидкостей  $\alpha$  и  $\beta$ . Разность потенциалов  $\Delta\phi^{\alpha\beta}$  между двумя одинаковыми фазами  $\alpha$  и  $\alpha'$  является термодинамически измеряемой величиной. В то же время на границе раздела масло — вода величина  $\Delta\phi^{\alpha\omega}$  не может быть измерена с точки зрения термодинамики, но ее можно оценить из модельных соображений [3, 4, 10—

14]. Связанная с этим ошибка, допущенная в работе [7], привела к получению неполной формулы для доннановского потенциала, справедливой только в некоторых частных случаях для фаз одинаковой природы. К сожалению, эта неточность из работы [7] перекочевала в некоторые обзоры [8] и создавалась иллюзия возможности чисто термодинамического определения разности потенциалов Гальвани.

Наконец, межфазные окислительно-восстановительные потенциалы в литературе рассмотрены только для некоторых частных систем [10, 12, 15], хотя несомненно важно дать общее определение этого понятия.

В настоящем обзоре сделана попытка восполнить эти пробелы и систематизировать определения и формулы, применяемые для оценки величин межфазных потенциалов.

## II. ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

### 1. Строение межфазных границ

Если в сосуд поместить две чистые жидкости, то в зависимости от их физико-химических свойств возможно образование нескольких типов структур. Если молекулы каждой жидкости могут взаимно проникать друг в друга, смешиваясь в любых пропорциях, такие жидкости можно назвать идеально смешивающимися. При этом, естественно, невозможно получить равновесную границу между двумя фазами. Примером такой системы является хорошо известная пара вода — этанол. Если молекулы ни одной из жидкостей не могут проникать в фазу другой, то такие жидкости можно назвать идеально несмешивающимися. Между ними устанавливается либо резкая граница, либо переходный слой, в котором присутствуют компоненты из обеих фаз. Примером двух идеально несмешивающихся жидкостей является система ртуть—вода. Иногда границу раздела между двумя жидкостями условно представляют в виде математической поверхности, не имеющей толщины. Это идеальная граница, для обозначения которой в англоязычной литературе используют термин «interface». Однако в действительности на молекулярном уровне провести резкую границу между двумя фазами нельзя. В этой области образуется межфазный переходный слой (interphase), свойства которого отличаются от свойств контактирующих фаз. Толщина переходного слоя составляет  $\sim 0,1$ —10 нм. В этой связи следует подчеркнуть, что весьма удобное представление об идеальной границе является модельным и, следовательно, выходит за рамки термодинамики.

Настоящий обзор посвящен электрохимии границы раздела двух несмешивающихся или, точнее, ограниченно смешивающихся жидкостей. Примером может служить система масло—вода: обе фазы ограниченно растворяются друг в друге и между ними имеется граница раздела, являющаяся переходным слоем, в котором свойства среды меняются от свойств одной фазы до свойств другой. Взаимная растворимость жидкостей в наиболее исследованных системах вода—масло низка и составляет величину порядка сотых долей процента (если в качестве органической фазы использовать нитробензол, дихлорэтан, октан или декан).

### 2. Поляризуемые и неполяризуемые межфазные границы

Границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов характеризуются поляризуемостью разного типа в зависимости от того, насколько они проницаемы для содержащихся в системе заряженных частиц [16—20]. Поскольку в литературе часто встречаются не вполне точные формулировки, мы кратко рассмотрим этот вопрос.

Если заряженные частицы не могут переходить через межфазную границу, то ее называют поляризуемой; в противном случае граница называется неполяризуемой или обратимой. Начнем обсуждение с поляризуемых границ. В силу того, что любая граница в той или иной степени все же проницаема для ионов, практически приходится говорить лишь

о той или иной степени приближения к предельному варианту поляризуемой границы. Этот предельный вариант в современной литературе часто называют идеально поляризуемой границей. В рекомендациях ИЮПАК [16] идеально поляризуемой называют границу между двумя фазами, если фазы не содержат общих компонентов или обмен компонентами затруднен. Как будет показано ниже, такое определение неудовлетворительно, поскольку при выполнении указанных условий возможны ситуации, когда через межфазную границу протекает постоянный ток.

Далее в тех же рекомендациях указывается, что межфазную область можно разделить на две части: содержащую заряженные частицы только из фазы  $\alpha$  и содержащую заряженные частицы только из фазы  $\beta$ . Это сильно упрощающее реальную ситуацию модельное представление фактически ограничивает возможности исследования поляризуемых границ, сводя их к одному частному случаю. Из круга внимания исследователей ускользают другие варианты, которые могут реализоваться в конкретных системах. Кстати, авторы рекомендаций [16] согласны с тем, что многие из их определений опираются на конкретные модели, оговаривая это уже на первой странице своей работы.

Не вызывает возражений использование конкретных моделей там, где это необходимо; однако нам представляются неправомерными попытки определять общее термодинамическое свойство в терминах частных моделей, поскольку это лишает описываемое свойство необходимой общности. Однако в таком упрощении вопроса, как указывал Фрумкин [21, 22], нет принципиальной необходимости, поскольку в этой области давно существует система определений, не использующая конкретных модельных представлений. Еще в 1891 г. Планк [17] ввел строгое термодинамическое понятие совершенно поляризуемой границы. Он определил ее как «границу, состояние которой полностью определяется пропущенным через нее зарядом, начиная с некоторого момента времени».

Из этой формулировки прежде всего следует, что планковское определение полностью исключает возможность прохождения через границу постоянного тока, в противном случае состояние границы уже не зависело бы от пропущенного заряда. Ток может протекать между фазами только в переходном режиме. В этом определении ничего не говорится о том, как в переходном слое располагаются заряженные частицы, пришедшие из разных фаз. Их распределения могут быть любыми, и, в частности, они могут перекрываться (рис. 1). Подобная ситуация может реализоваться на металлических электродах, когда происходит частичный или полный перенос электронов на адсорбированные ионы или от этих ионов к металлу. Однако перенос зарядов между объемами фаз при наличии совершенно поляризуемой границы невозможен.

Частным случаем совершенно поляризуемой границы является идеально поляризуемая граница, представления о которой были сформулированы Кенигом [18]. На рис. 1, б представлена структура идеально поляризуемой границы по Кенигу. Между двумя однородными фазами  $\alpha$  и  $\beta$  существует переходный слой, свойства которого меняются от свойств фазы  $\alpha$  до свойств фазы  $\beta$ . Фазы в переходном слое условно разделяют поверхностью Кенига, непроницаемой для всех заряженных частиц (как ионов, так и электронов). Эта поверхность представляет собой бесконечно узкий и бесконечно высокий энергетический барьер для всех заряженных частиц, в чем и заключается отличие идеально поляризуемой границы от совершенно поляризуемой. При этом в принципе несущественно, какие заряженные частицы входят в состав каждой фазы. Определение Кенига выходит за рамки термодинамики, так как в нем предполагается определенная структура межфазной области и используются нетермодинамические допущения о существовании бесконечно высокого энергетического барьера для всех заряженных частиц.

Хотя представления об идеально поляризуемом электроде были развиты Кенигом в 1934 г., собственно термин идеально поляризуемая граница (или электрод) был введен позже в работе [19], а сам Кениг [18] пользовался термином Планка. Термин «идеально поляризуемая грани-

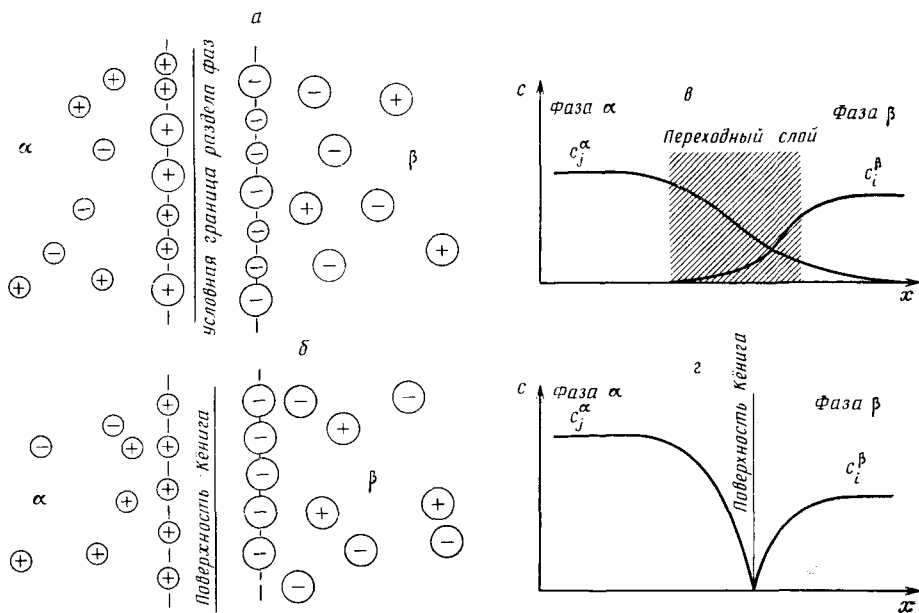
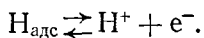


Рис. 1. Схемы распределения ионов и строения совершенно (а, б, в, г) и идеально (б, г) поляризуемых границ раздела

ца» в современной литературе, начиная с работы Грэма [20], употребляется в несколько расплывчатом смысле. В него часто включают понятия как идеально поляризуемой границы, так и совершенно поляризуемой. Достаточно сказать, что такое смешение имеет место даже в рекомендованной ИЮПАК «Электрохимической номенклатуре» [16]. Поскольку Грэм [20] не разграничивал понятий свободного и термодинамического зарядов поверхности и не рассматривал адсорбционный или локальный перенос зарядов на межфазной границе, он предполагал, что для введения понятия идеально поляризуемого электрода нет необходимости использовать поверхность Кенига. До настоящего времени многие авторы повторяют эту ошибку, хотя еще два десятилетия назад Фрумкин с сотр. [21, 22] детально проанализировали разницу между идеально и совершенно поляризуемыми электродами. Было показано, что совершенно поляризуемый электрод в отличие от идеально поляризуемого, может включать системы с локальным или адсорбционным переносом заряда. Например, на платиновом электроде, потенциал которого положительнее равновесного водородного потенциала на величину до 300 мВ, ионы водорода адсорбируются из раствора, реагируют с электронами из металла и образуют адсорбированные атомы водорода:

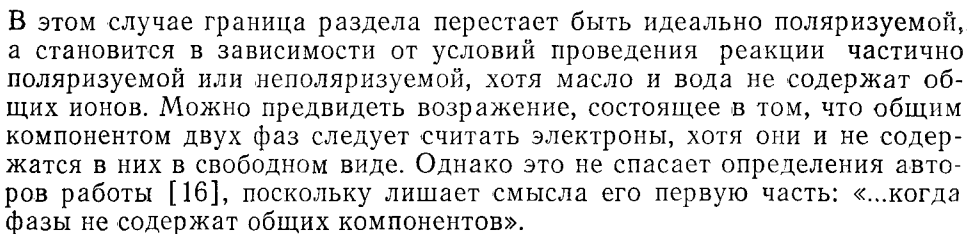


Эта реакция на платине протекает быстро и, начиная с некоторого момента времени, может рассматриваться как равновесная. Хотя локальный перенос зарядов здесь имеет место и провести поверхность Кенига нельзя, переноса зарядов между фазами нет, и электрод является совершенно поляризуемым по Планку, но не идеально поляризуемым по Кенигу.

Если фазы α и β содержат хотя бы один общий ион, который свободно переходит через межфазную поверхность, то такую границу раздела можно назвать обратимой или неполяризуемой. Несмотря на то, что последний термин общепринят, он не совсем точно отражает состояние системы. Обратимая (неполяризуемая) граница раздела может быть частично поляризуемой или совершенно неполяризуемой. Через совершенно неполяризуемую границу раздела двух фаз, содержащих хотя бы один общий ион, в любом направлении могут проходить большие токи, не вызывая отклонения межфазной разности потенциалов от равновес-

Частично поляризуемая граница раздела соответствует промежуточному состоянию между идеально (совершенно) поляризуемой и неполяризуемой межфазными границами. Именно эта граница существует реально и ее обычно исследуют в электрохимии.

Пусть в систему вода — масло, содержащую в каждой из фаз электролиты (но не имеющую общих ионов в обеих фазах), добавлены липофильный восстановитель и гидрофильный окислитель, так что на границе раздела протекает электронообменная реакция:



## 1. Граничные потенциалы

При рассмотрении контакта фаз  $\alpha$  и  $\beta$  основной интерес представляет разность потенциалов Гальвани  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta}$ , которая определяется конкретным распределением заряженных и поляризованных дипольных частиц вблизи границы раздела. Дипольную составляющую межфазной разности потенциалов  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_h$  иногда выделяют из общей разности гальвани-потенциалов; при этом можно получить величину  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi - \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_h$ , обусловленную распределением ионов. Такое разделение имеет практическую ценность в тех случаях, когда дипольный вклад в скачок потен-

Термодинамическая возможность экспериментального измерения граничных потенциалов в несмешивающихся жидких фазах  $\alpha$  и  $\beta$ 

Граничные потенциалы	Возможность измерения
Внешний потенциал одной фазы $\Psi$	Измеряется
Вольта-потенциал $\Delta_{\beta}^{\alpha}\Psi$	Измеряется
Поверхностный потенциал $\chi$	Не измеряется
Разность поверхностных потенциалов $\Delta_{\beta}^{\alpha}\chi$	Не измеряется, но может быть определена при использовании нетермодинамической гипотезы
Внутренний потенциал $\varphi$	Не измеряется
Разность потенциалов Гальвани $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$	Не измеряется, но если обе фазы имеют одинаковый состав, то измерить можно
Изменение $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$ в ходе какого-либо процесса (адсорбция, изменение температуры, концентрации и т. д.)	Измеряется
Разность потенциалов в цепи между фазами одного состава $E = \Sigma \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$	Измеряется
Потенциал распределения соли, отдельного иона $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi, \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i^0$	Не измеряется, но может быть определен при использовании дополнительной нетермодинамической гипотезы
Изменение $\Delta_{\beta}^{\alpha}\chi$ в ходе какого-либо процесса (адсорбция диполей, изменение температуры и т. д.)	Измеряется

циала не зависит (или слабо зависит) от общей межфазной разности потенциалов, т. е. в конечном счете от ионных потенциалов, и можно считать, что все изменения межфазной разности потенциалов описываются только ионным вкладом (измерение и расчет которого в значительной степени составляет предмет современной науки о границе раздела жидких растворов электролитов). Однако уверенности в справедливости разделения межфазной разности потенциалов на два независимых компонента, обусловленных ионным и дипольным вкладами, обычно нет, и трактовка результатов в таких терминах носит некоторую степень приближенности.

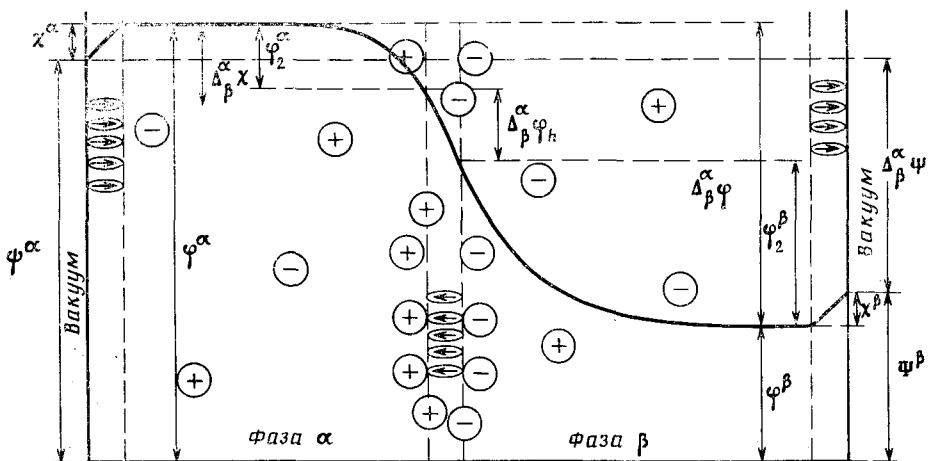


Рис. 2. Граничные потенциалы в системе масло — вода:  $\Psi^{\alpha}(\Psi^{\beta})$  — внешний потенциал, или потенциал Вольта;  $\varphi^{\alpha}(\varphi^{\beta})$  — внутренний потенциал фазы  $\alpha(\beta)$ ;  $\chi^{\alpha}(\chi^{\beta})$  — поверхностный скачок потенциала, равный разности между  $\varphi^{\alpha}$  и  $\Psi^{\alpha}$  ( $\varphi^{\beta}$  и  $\Psi^{\beta}$ );  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$  — разность потенциалов Гальвани;  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\Psi$  — разность потенциалов Вольта;  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_h$  — дипольная составляющая межфазной разности потенциалов Гальвани;  $\varphi_2^{\alpha}$  и  $\varphi_2^{\beta}$  — скачки потенциала в диффузных слоях

Следует также иметь в виду, что, вопреки часто встречающемуся в литературе утверждению [24], дипольный скачок потенциала  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_h$  на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов даже в отсутствие специфической адсорбции, вообще говоря, не равен разности поверхностных потенциалов на границах этих фаз с вакуумом:  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_h \neq \Delta_{\beta}^{\alpha}\chi = \chi^{\alpha} - \chi^{\beta}$ . Причина заключается во взаимном влиянии фаз на ориентацию дипольных молекул в пограничных слоях жидкости. Табл. 1 иллюстрирует термодинамическую возможность экспериментального измерения граничных потенциалов.

Равновесные потенциалы на обратимой, или неполяризуемой, границе раздела подразделяют на три вида в зависимости от того, какие частицы переходят из фазы в фазу:

1. Потенциалы, которые возникают в равновесной системе, где все ионы способны переходить из одной фазы в другую, называют *потенциалами распределения*.

2. Если две контактирующие фазы содержат ионы, одни из которых способны переходить через границу, а другие нет, возникают *потенциалы Доннана*, или мембранные потенциалы. Переходу ионов могут препятствовать либо механические (как в полупроницаемых мембранах), либо химические (как в ионообменниках) причины. Если через границу раздела фаз могут проходить ионы только одного вида, то межфазную разность потенциалов называют *потенциалом Нернста*.

3. Если два несмешивающихся раствора электролитов обмениваются электронами и находятся относительно них в равновесии, то на границе раздела устанавливается *окислительно-восстановительный потенциал*.

Межфазные потенциалы на совершенно (и идеально) поляризуемой границе могут быть обусловлены адсорбцией на границе раздела заряженных или дипольных частиц, либо заряджением границы от внешнего источника.

Термодинамика позволяет определить межфазный потенциал только на обратимой границе раздела. В случае идеально поляризуемой границы потенциал является дополнительной независимой переменной, характеризующей состояние границы, и задается внешним источником напряжения. На идеально поляризуемой границе поддерживается скорее электростатическое, чем электрохимическое равновесие. Оно аналогично состоянию заряженного конденсатора.

## 2. Стандартные потенциалы и стандартные свободные энергии

Пусть в контактирующих фазах  $\alpha$  и  $\beta$  находятся ионы  $I_i$  с зарядовым числом  $z_i$  и активностью  $a_i$ . Из условия электрохимического равновесия следует:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = -\frac{\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,\beta}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}}, \quad (1)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, а  $F$  — число Фарадея. Разность стандартных химических потенциалов иона  $i$  в двух фазах

$$\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,\beta} \equiv \Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0(i) \quad (2)$$

есть энергия пересольватации или стандартная свободная энергия Гиббса  $\Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0(i)$  переноса иона  $i$  из фазы  $\beta$  в фазу  $\alpha$ . Введем еще два определения: коэффициент распределения ионов

$$P_i^{\alpha/\beta} = \exp(-\Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0(i)/RT) \quad (3)$$

и стандартный потенциал распределения ионов данного вида:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi_i^0 = -\frac{\Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0(i)}{z_i F} \equiv \frac{RT}{z_i F} \ln P_i^{\alpha/\beta}. \quad (4)$$

В соответствии с определением (3), очевидно  $P_i^{\alpha/\beta} = 1/P_i^{\beta/\alpha}$ .

Межфазную разность потенциалов можно представить в виде:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \equiv \frac{RT}{z_i F} \ln \left( P_i^{\alpha/\beta} \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \right). \quad (5)$$

Равновесное отношение активностей ионов  $i$  в двух фазах описывается выражением

$$\frac{a_i^{\alpha}}{a_i^{\beta}} = \frac{\gamma_i^{\alpha} c_i^{\alpha}}{\gamma_i^{\beta} c_i^{\beta}} = \exp \left[ -\frac{z_i F}{RT} (\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi - \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i^0) \right] = P_i^{\alpha/\beta} \exp \left( -\frac{z_i F}{RT} \Delta_{\gamma}^{\alpha}\varphi \right), \quad (6)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности,  $c$  — концентрация.

Отсюда становится ясным физический смысл введенных понятий. Стандартный потенциал распределения данного иона представляет собой такую межфазную разность потенциалов, которая установилась бы на границе раздела, если бы равновесные активности этого иона в двух фазах были одинаковы. Коэффициент распределения ионов  $P_i^{\alpha/\beta}$  отвечает равновесному отношению активностей иона  $i$  в двух фазах в отсутствие межфазной разности потенциалов.

Из условия электронейтральности фаз следует, что

$$\sum_i z_i c_i^{\alpha} = 0; \quad \sum_i z_i c_i^{\beta} = 0. \quad (7)$$

Связь межфазного потенциала  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$  с концентрацией ионов в растворах описывается уравнениями (6) и (7). Если в системе имеется  $n$  типов ионов, то число уравнений равно  $n+2$  и число переменных  $2n+1$ , т. е. количество независимых переменных в системе равно  $n-1$ . Иными словами, можно задать в одной фазе концентрацию ионов всех видов, кроме одного. Тогда концентрация ионов оставшегося вида в этой фазе, концентрации всех ионов в другой фазе и межфазный потенциал определяются из решения системы уравнений.

Кроме активности отдельных ионов, удобно пользоваться понятием средней активности 1 : 1 электролита ВА:

$$a_{\pm}^{\pm} = (a_B a_A)^{1/2}. \quad (8)$$

При этом средний коэффициент активности электролита равен:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_B \gamma_A)^{1/2}. \quad (9)$$

Аналогично можно ввести коэффициент распределения электролита 1 : 1:

$$P_{\pm}^{\alpha/\beta} = (P_B^{\alpha/\beta} P_A^{\alpha/\beta})^{1/2}. \quad (10)$$

Легко видеть, что  $P_{\pm}^{\alpha/\beta}$  равен просто отношению средних активностей этого электролита в объемах фаз  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$P_{\pm}^{\alpha/\beta} = a_{\pm}^{\pm\alpha} / a_{\pm}^{\pm\beta}. \quad (11)$$

Интересно, что это отношение, в отличие от аналогичного отношения для отдельных ионов (6), не зависит от межфазного потенциала. Оно не зависит также и от наличия в растворах других ионов.

### 3. Потенциалы распределения

#### а) Полностью диссоциированный электролит

Рассмотрим простейший случай, когда граница неполяризуема и в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  содержится бинарный 1 : 1 электролит  $B^+A^-$ :

$$\alpha, B^+A^- | B^+A^-, \beta. \quad (12)$$

Из уравнения (5) и условия электронейтральности легко найти меж-

фазный потенциал:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \frac{\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_B^0 + \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_A^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_B^{\beta}\gamma_A^{\alpha}}{\gamma_A^{\beta}\gamma_B^{\alpha}}. \quad (13)$$

Первое слагаемое отражает индивидуальные характеристики ионов в двух средах при стандартном состоянии, а второе зависит от коэффициентов активности, т. е. отражает концентрационные эффекты. Однако на практике коэффициенты активности катиона и аниона можно считать примерно одинаковыми:  $\gamma_A^{\alpha} \approx \gamma_B^{\alpha}$  и  $\gamma_A^{\beta} \approx \gamma_B^{\beta}$ . Тогда выражение для межфазной разности потенциалов приобретает простой вид

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \frac{\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_B^0 + \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_A^0}{2} \equiv \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_B^{\alpha/\beta}}{P_A^{\alpha/\beta}}. \quad (14)$$

Таким образом, межфазная разность потенциалов равна среднему арифметическому из стандартных потенциалов распределения отдельных ионов. Такая разность потенциалов между двумя фазами в присутствии бинарного электролита была названа потенциалом распределения [2, 25]. В этом приближении потенциал распределения не зависит от концентрации электролита ВА. Он не зависит и от структуры межфазной границы, поскольку определяется только термодинамическими свойствами объемов фаз. Эта закономерность подтверждается экспериментальными исследованиями (см. гл. 5), хотя в некоторых условиях возникают отклонения от нее. В области низких концентраций соли ВА величина межфазной разности потенциалов будет зависеть также и от присутствия других ионов, на которые диссоциируют молекулы растворителя, а также ионов  $\text{HCO}_3^-$ , если измерение проводят не в инертном газе, а на воздухе.

Как известно, при числе ионов в системе больше двух потенциал распределения зависит от концентрации ионных компонентов системы. Структура границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов также определяется объемными свойствами контактирующих фаз. Если на границе раздела адсорбируется монослой ПАВ, практически не растворимый в обеих фазах, то формально это не должно изменить значение  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi$ , определяемое по формуле (13). Однако вследствие блокировки поверхности молекулами ПАВ может нарушиться термодинамическое равновесие, в результате чего измеряемая разность потенциалов станет неравновесной и будет отличаться от потенциалов распределения. Расчет межфазных потенциалов на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов в различных конкретных ситуациях проведен в [11, 12, 26].

Можно рассмотреть общий случай несимметричного электролита:

$$\alpha, \text{B}_p^{\text{k}+} \text{A}_i^{\text{l}-} | \text{B}_p^{\text{k}+} \text{A}_i^{\text{l}-}, \beta. \quad (15)$$

В этом случае межфазный потенциал, обусловленный распределением электролитов между двумя фазами, описывается выражением:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \frac{z_B \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_B^0 - z_A \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_A^0}{z_B - z_A} + \frac{RT}{(z_B - z_A)F} \ln \frac{\gamma_B^{\beta}\gamma_A^{\alpha}}{\gamma_B^{\alpha}\gamma_A^{\beta}}. \quad (16)$$

Для несимметричного электролита потенциал распределения зависит от концентрации соли. Второй член в правой части уравнения (16) в соответствии с теорией Дебая — Гюккеля равен

$$\frac{RT}{(z_B - z_A)F} \ln \frac{\gamma_B^{\beta}\gamma_A^{\alpha}}{\gamma_B^{\alpha}\gamma_A^{\beta}} = (z_B + z_A) \frac{e_0^3 \sqrt{125} N_A^2}{2\pi F \epsilon_0^{3/2} \sqrt{RT}} (I_{\alpha}^{1/2} \epsilon_{\alpha}^{-3/2} - I_{\beta}^{1/2} \epsilon_{\beta}^{-3/2}),$$

где  $I_{\alpha}$  — ионная сила раствора в фазе  $\alpha$ ,  $N_A$  — число Авогадро,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\epsilon_{\alpha}$  — диэлектрическая проницаемость фазы  $\alpha$ . Потенциал распределения в дебаевском приближении не зависит от концентрации только для симметричного электролита, когда  $z_A = -z_B$ .

#### 4. Неполная диссоциация соли

Рассмотрим с помощью следующей схемы

$\alpha$	$\beta$
$AB$ $A^-, B^+$	$AB$ $A^-, B^+$

вопрос о том, как может отразиться на межфазных распределениях неполная диссоциация электролита.

Пусть в фазе  $\alpha$  протекает реакция



где  $K_{BA}^{\alpha}$  — константа диссоциации молекулы  $BA$ . Это значит, что при равновесии выполняется равенство:

$$a_{BA}^{\alpha} a_A^{\alpha} = K_{BA}^{\alpha} a_{BA}^{\alpha}. \quad (18)$$

Константа диссоциации  $K_{BA}^{\alpha}$  связана с химическими потенциалами  $\mu$  соответствующих частиц уравнением:

$$RT \ln K_{BA}^{\alpha} = \mu_{BA}^{0,\alpha} - \mu_{B^+}^{0,\alpha} - \mu_{A^-}^{0,\alpha}, \quad (19)$$

где  $\mu^0$  — стандартный химический потенциал. Такие же уравнения можно записать для диссоциации в фазе  $\beta$ .

Недиссоциированные молекулы  $BA$  могут распределяться между фазами, причем коэффициент распределения  $P_{BA}^{\alpha/\beta}$  определяется уравнением:

$$RT \ln P_{BA}^{\alpha/\beta} = \mu_{BA}^{0,\beta} - \mu_{BA}^{0,\alpha}. \quad (20)$$

На величине межфазного потенциала неполная диссоциация молекул не сказывается. На границе устанавливается потенциал распределения, определяемый по уравнению (5). Стандартные потенциалы распределения индивидуальных ионов (4) также не меняются. Однако из-за наличия диссоциативного равновесия и межфазного распределения недиссоциированных молекул возникает связь между константами этих процессов и разностью гиббсовских стандартных энергий ионов (а следовательно, и стандартными потенциалами) [26]:

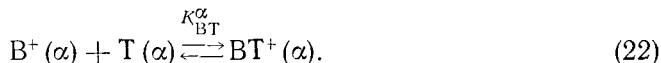
$$RT \ln \frac{K_{BA}^{\beta}}{K_{BA}^{\alpha} P_{BA}^{\alpha/\beta}} = \Delta_{\beta}^{\alpha} G_{B^+}^0 + \Delta_{\beta}^{\alpha} G_{A^-}^0 = F \Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi_{A^-}^0 - F \Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi_{B^+}^0. \quad (21)$$

#### 5. Комплексообразование в одной из фаз

Пусть бинарный электролит  $BA$  распределен между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , а в фазе  $\alpha$ , кроме того, содержится нейтральный комплексон  $T$ , который может соединяться с катионом  $B^+$ , образуя заряженный комплекс  $BT^+$ :

$\alpha$	$\beta$
$A^-, B^+$ $T$ $BT^+$	$A^-, B^+$

В фазе  $\alpha$  протекает реакция:



Константа диссоциации  $K_{BT}^\alpha$  определяется уравнением

$$RT \ln K_{BT}^\alpha = \mu_{BT^+}^{0,\alpha} - \mu_{B^+}^{0,\alpha} - \mu_T^{0,\alpha}. \quad (23)$$

Кроме константы гомогенной диссоциации  $K_{BT}^\alpha$  комплекса  $BT^+$  можно ввести константу гетерогенной, или поверхностной, диссоциации  $K_{BT}^{\alpha/\beta}$ , относящуюся к процессу, в котором комплексон  $T$  и комплекс  $BT^+$  находятся в фазе  $\alpha$ , а ион  $B^+$  — в фазе  $\beta$ . Эта константа определяется уравнением:

$$RT \ln K_{BT}^{\alpha/\beta} = \mu_{BT^+}^{0,\alpha} - \mu_T^{0,\alpha} - \mu_{B^+}^{0,\beta}. \quad (24)$$

Между двумя введенными константами диссоциации и коэффициентом распределения иона  $B^+$  имеется простая связь:

$$K_{BT}^{\alpha/\beta} = K_{BT^+}^\alpha / P_{B^+}^{\alpha/\beta}. \quad (25)$$

Уравнение гетерогенного диссоциативного равновесия имеет вид:

$$c_T^\alpha c_B^\beta = K_{BT^+}^\alpha c_{BT}^\alpha \exp(F\Delta_\beta^\alpha \varphi / RT). \quad (26)$$

Особый интерес представляет случай, когда комплекс  $BT^+$  очень прочен (т. е. константа его гомогенной диссоциации  $K_{BT^+}^\alpha$  мала), а ион  $B^+$  слабо растворим в фазе  $\alpha$  (коэффициент распределения  $P_{B^+}^{\alpha/\beta}$  мал). Тогда можно считать, что в фазе  $\alpha$  кроме заряженного комплекса  $BT^+$  содержится еще только одна заряженная частица — противоион  $A^-$ . Для такого случая, пользуясь обычными приемами, можно найти межфазную разность потенциалов [26]:

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \frac{RT}{F} \ln \left[ \left\{ \left( \frac{c_{B^+}^\beta}{2K_{B^+}^{\alpha/\beta}} \right)^2 + \frac{c_{\text{ком}}^\alpha}{P_{A^-}^{\alpha/\beta} K_{BT^+}^{\alpha/\beta}} \right\}^{1/2} - \frac{c_{B^+}^\beta}{2K_{B^+}^{\alpha/\beta}} \right]. \quad (27)$$

Здесь через  $c_{\text{ком}}^\alpha$  обозначена суммарная концентрация комплексона в свободной и связанной формах в фазе  $\alpha$ , и для простоты коэффициенты активности приняты равными единице.

Рассмотрим два предельных случая, вытекающих из формулы (27). Пусть концентрация электролита  $A^-B^+$  мала. Тогда, разлагая выражение (27) в ряд, получаем:

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi \approx \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{ком}}^\alpha}{P_{A^-}^{\alpha/\beta} K_{BT^+}^{\alpha/\beta}}. \quad (28)$$

Формуле (28) можно придать более привычный вид, если ввести межфазный коэффициент распределения иона  $B^+$  с учетом комплексообразования:

$$\tilde{P}_{B^+}^{\alpha/\beta} = c_{\text{ком}}^\alpha / K_{BT^+}^{\alpha/\beta}. \quad (29)$$

Тогда выражение для межфазного потенциала принимает вид:

$$\Delta_\beta^\alpha \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\tilde{P}_{B^+}^{\alpha/\beta}}{P_{A^-}^{\alpha/\beta}}. \quad (30)$$

Это типичное выражение для потенциала распределения, в которое не входит непосредственно концентрация комплексона, причем вид зависимости определяется валентностями электролита. Формула (30) справедлива для 1 : 1 электролита. В случае произвольных валентностей она имеет следующий вид:

$$\frac{F}{RT} \Delta_\beta^\alpha \varphi = \frac{1}{z_B - z_A} \ln \frac{c_{\text{ком}}^\alpha}{P_{A^-}^{\alpha/\beta} K_{BT^+}^{\alpha/\beta}}. \quad (31)$$

Зависимость  $F\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi/RT$  от  $\ln c_{\text{ком}}^{\alpha}$  описывается прямой, наклон которой для 1 : 1 электролита равен  $1/2$ , для 1 : 2 электролита —  $1/3$ , а для 2 : 2 электролита —  $1/4$  [26].

Перейдем теперь к другому предельному случаю. Пусть концентрация электролита высока, так что концентрация комплексона в фазе  $\alpha$  близка к насыщению. Тогда из (29) получаем:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{ком}}^{\alpha}}{P_{A-}^{\alpha/\beta} c_{A-}^{\beta}}. \quad (32)$$

На рис. 3 представлена зависимость  $F\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi/RT$  от  $\ln c_{A-}^{\beta}$ , которая состоит из двух линейных участков. Наклон второго участка равен  $-1$  в

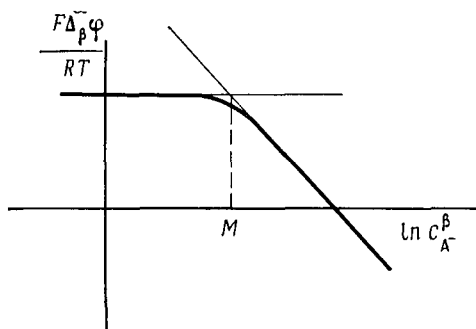


Рис. 3. Зависимость потенциала распределения от концентрации электролита в фазе  $\beta$  при протекании реакции комплексообразования в фазе  $\alpha$

случае одновалентного аниона  $A^-$  или  $1/z_{A-}$  в произвольном случае. Точка пересечения  $M$  (рис. 3) этих участков дает величину  $0,5 \ln (c_{\text{ком}}^{\alpha} K_{\text{BT}^+}^{\alpha/\beta} / P_{A-}^{\alpha/\beta})$ , что позволяет определить константу гетерогенной диссоциации комплекса  $\text{BT}^+$ .

## 6. Доннановский потенциал

Доннановским потенциалом называют межфазную разность потенциалов в том случае, если часть ионов не может переходить через границу раздела двух несмешивающихся растворов электролитов, а остальные ионы способны обратимо переходить из одной фазы в другую.

Пусть, например, некий ион  $R$  с зарядовым числом  $z_R$  имеет столь высокий коэффициент распределения  $P_R^{\alpha/\beta}$ , что практически полностью сосредоточен в фазе  $\alpha$ . Кроме ионов  $R$  в системе присутствует бинарный электролит  $\text{B}^+A^-$ , концентрация которого в фазе  $\beta$  равна  $c_{\text{BA}}^{\beta}$ :



Подобное равновесие было впервые рассмотрено Доннаном [9] для двух идеальных водных ( $\alpha \equiv \beta$ ) растворов электролитов, разделенных полупроницаемой мембраной. Затем доннановское равновесие исследовали и другие авторы, однако внесенные ими изменения по существу свелись к замене в уравнении Доннана концентраций ионов на их активности, что позволило перейти от идеальных растворов к реальным. Практически все авторы рассматривали равновесие Доннана между двумя водными растворами. Однако в общем случае фазы  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть различными, и тогда указанное равновесие осуществимо и в отсутствие полупроницаемой мембраны.

Доннановское равновесие на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей впервые было рассмотрено в монографии [1], а затем, для двух идеальных растворов электролитов, в работе [7]. Поскольку в [7] были допущены неточности, мы приведем корректный вывод уравнения Доннана для идеальных и реальных несмешивающихся растворов электролитов в соответствии с работой [26].

По определению коэффициент распределения соли равен:

$$P_{AB}^{\alpha/\beta} = a_{AB}^{\alpha}/a_{AB}^{\beta}. \quad (34)$$

Отсюда вытекает уравнение, связывающее активности ионов  $B^+$  и  $A^-$  в обеих фазах:

$$a_{B^+}^{\alpha} a_{A^-}^{\alpha} = (P_{AB}^{\alpha/\beta})^2 a_{A^-}^{\beta} a_{B^+}^{\beta}. \quad (35)$$

Из этого уравнения и двух условий электронейтральности фаз:

$$z_R c_R^{\alpha} + c_{B^+}^{\alpha} - c_{A^-}^{\alpha} = 0, \quad (36)$$

$$c_{B^+}^{\beta} - c_{A^-}^{\beta} = 0, \quad (37)$$

легко найти доннановский потенциал:

$$\Delta_{\beta\alpha}^{\alpha}\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{B^+}^{\alpha/\beta}}{P_{A^-}^{\alpha/\beta}} \times \frac{\gamma_{B^+}^{\beta} \gamma_{A^-}^{\alpha}}{\gamma_{A^-}^{\beta} \gamma_{B^+}^{\alpha}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 + \frac{z_R c_R^{\alpha}}{c_{B^+}^{\alpha}} \right). \quad (38)$$

Уравнение (38) похоже на уравнение (14), полученное в работе [28], однако отличается от него на величину потенциала распределения соли, определяемого первым членом правой части уравнения (38).

Доннановский потенциал можно также записать как функцию концентрации растворенного электролита AB:

$$\begin{aligned} \Delta_{\beta\alpha}^{\alpha}\varphi = & \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{B^+}^{\alpha/\beta}}{P_{A^-}^{\alpha/\beta}} \frac{\gamma_{B^+}^{\beta} \gamma_{A^-}^{\alpha}}{\gamma_{A^-}^{\beta} \gamma_{B^+}^{\alpha}} \right) + \\ & + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{z_R c_R^{\alpha} \gamma_{BA}^{\alpha}}{2 P_{BA}^{\alpha/\beta} a_{BA}^{\beta}} \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{z_R c_R^{\alpha} \gamma_{BA}^{\alpha}}{2 P_{BA}^{\alpha/\beta} a_{BA}^{\beta}} \right\}. \end{aligned} \quad (39)$$

Как видно из формул (38) и (39), доннановский потенциал представляет собой сумму, которая включает потенциал распределения и член, зависящий от концентрации не проникающего в электролит иона R. Если концентрация иона R мала, то второй член можно считать равным нулю, и формулы (38) и (39) переходят в выражение для потенциала распределения. Распределение ионов между фазами при этом определяется уже известными выражениями.

При большой концентрации ионов R для потенциала получается другое выражение. Если положить для определенности  $z_R > 0$ , то имеем:

$$\Delta_{\beta\alpha}^{\alpha}\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{z_R c_R^{\alpha} \gamma_{A^-}^{\alpha}}{P_{A^-}^{\alpha/\beta} a_{A^-}^{\beta}}. \quad (40)$$

В этом случае концентрация противоионов  $A^-$  в фазе  $\alpha$  перестает зависеть от коэффициента распределения и межфазного потенциала, и приближается к предельному значению:

$$c_{A^-}^{\alpha} \approx z_R c_R^{\alpha}. \quad (41)$$

При этом ко-ионы  $B^+$  почти полностью вытесняются из фазы  $\alpha$ :

$$c_{B^+}^{\alpha} = \frac{1}{z_R c_R^{\alpha}} \left( \frac{P_{BA}^{\alpha/\beta} a_{BA}^{\beta}}{\gamma_{BA}^{\alpha}} \right)^2. \quad (42)$$

## 7. Потенциал Нернста

Рассмотрим особенно важный частный случай доннановского потенциала, когда через границу проходят ионы только одного типа. Пусть это будут ионы  $B^{\pm}$ . Тип и количество других ионов существенной роли не играют. Межфазную разность потенциалов, возникающую в такой системе, называют потенциалом Нернста:

$$\Delta_{\beta\alpha}^{\alpha}\varphi = \Delta_{\beta\alpha}^{\alpha}\varphi_0 + (RT/z_B F) \ln (a_{B^+}^{\beta}/a_{B^+}^{\alpha}). \quad (43)$$

Если фазы  $\alpha$  и  $\beta$  одинаковы, но разделены мембраной, проницаемой для ионов  $B^+$ , то  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_B^0 = 0$  и разность потенциалов равна:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = (RT/z_B F) \ln (a_B^{\beta}/a_B^{\alpha}). \quad (44)$$

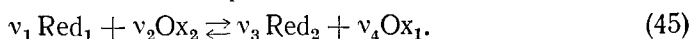
Иногда разность потенциалов, определяемую по формуле (43), называют также потенциалом Нернста — Доннана, поскольку, хотя исторически формула такого типа была получена сначала Нернстом [27], она соответствует частному случаю равновесия Доннана.

## 8. Окислительно-восстановительный межфазный потенциал

Пусть в каждой из фаз  $\alpha$  и  $\beta$  содержится своя окислительно-восстановительная пара Red/Ox:

$\alpha$	$\beta$
Red <sub>1</sub>	Red <sub>2</sub>
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>2</sub>

В результате обмена  $n$  электронами через межфазную границу происходит окислительно-восстановительная реакция:



При равновесии выполняется равенство:

$$v_1 \bar{\mu}_{\text{Red}_1}^{\alpha} + v_2 \bar{\mu}_{\text{Ox}_2}^{\beta} = v_3 \bar{\mu}_{\text{Red}_2}^{\beta} + v_4 \bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\alpha}. \quad (46)$$

Отсюда находим межфазный окислительно-восстановительный потенциал:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_{R/O}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Red}_1}^{\alpha})^{v_1} (a_{\text{Ox}_2}^{\beta})^{v_2}}{(a_{\text{Ox}_1}^{\alpha})^{v_4} (a_{\text{Red}_2}^{\beta})^{v_3}}. \quad (47)$$

Через  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_{R/O}^0$  здесь обозначен стандартный межфазный окислительно-восстановительный потенциал реакции (45):

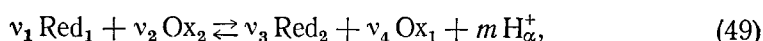
$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_{R/O}^0 = (v_1 \mu_{\text{Red}_1}^{0,\alpha} + v_2 \mu_{\text{Ox}_2}^{0,\beta} - v_3 \mu_{\text{Ox}_1}^{0,\alpha} - v_4 \mu_{\text{Red}_2}^{0,\beta})/nF, \quad (48)$$

где  $n$  — число электронов, которые переносятся от Red<sub>1</sub> к Ox<sub>2</sub>. По физическому смыслу (48) представляет собой межфазный потенциал при равных активностях ионов окисленной и восстановленной форм в каждом из растворителей. Отметим, что межфазный окислительно-восстановительный потенциал при протекании реакции (45) будет определяться формулами (47) и (48) даже в том случае, когда в любой из редокс-пар окислитель или восстановитель являются нейтральными частицами.

Если процесс (45) сопровождается изменением pH в одной из фаз

$\alpha$	$\beta$
Red <sub>1</sub>	Red <sub>2</sub>
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>2</sub>
H <sup>+</sup>	

и протекает реакция



то из условия равновесия

$$v_1 \bar{\mu}_{\text{Red}_1}^{\alpha} + v_2 \bar{\mu}_{\text{Ox}_2}^{\beta} = v_3 \bar{\mu}_{\text{Red}_2}^{\beta} + v_4 \bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\alpha} + m \bar{\mu}_{\text{H}^+}^{\alpha} \quad (50)$$

можно найти межфазный редокс-потенциал

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi = \Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi_{\text{R/O}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Red}_1}^{\alpha})^{v_1} (a_{\text{Ox}_2}^{\beta})^{v_2}}{(a_{\text{Ox}_1}^{\alpha})^{v_4} (a_{\text{Red}_2}^{\beta})^{v_3} (a_{\text{H}^+}^{\alpha})^m}, \quad (51)$$

где

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi = (v_1 \mu_{\text{Red}_1}^{0,\alpha} + v_2 \mu_{\text{Ox}_2}^{0,\beta} - v_3 \mu_{\text{Ox}_1}^{0,\alpha} - v_4 \mu_{\text{Red}_2}^{0,\beta} - m \mu_{\text{H}^+}^{0,\alpha}) / nF. \quad (52)$$

Анализ влияния границы раздела двух жидкостей на величину стандартного редокс-потенциала электронообменной реакции [11–14] показал, что подбирая фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , можно сдвигать стандартные химические потенциалы окислителей и восстановителей в нужную сторону и осуществлять на границе раздела реакции, не протекающие с достаточно высокой скоростью в каждой из фаз.

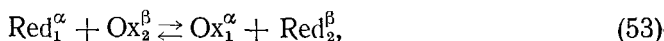
### 9. Смешанный потенциал

Если две несмешивающиеся жидкости содержат в каждой из фаз помимо своих редокс-пар еще и общие ионы или редокс-пары, то на границе раздела устанавливается смешанный потенциал, вклад в который вносят как межфазный окислительно-восстановительный потенциал, так и распределение ионов между фазами.

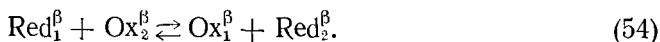
Возможны различные комбинации электронообменных реакций в двухфазной системе. Пусть, например, в каждой из фаз  $\alpha$  и  $\beta$  имеется своя редокс-пара, но одна из пар растворима в двух фазах:

$\alpha$	$\beta$
Red <sub>1</sub>	Red <sub>2</sub>
Ox <sub>1</sub>	Ox <sub>2</sub>
	Red <sub>1</sub>
	Ox <sub>1</sub>

В этом случае электронообменные реакции возможны как на границе раздела



так и в объеме фазы  $\beta$ :



Из условия равновесия следует, что

$$\bar{\mu}_{\text{Red}_1}^{\beta} - \mu_{\text{Red}_1}^{\alpha} = 0, \quad (55)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\beta} - \bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\alpha} = 0, \quad (56)$$

откуда

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{Ox}_1}^{\alpha/\beta}}{P_{\text{Red}_1}^{\alpha/\beta}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\alpha} a_{\text{Ox}_1}^{\beta}}{a_{\text{Red}_1}^{\beta} a_{\text{Ox}_1}^{\alpha}}. \quad (57)$$

Для реакции (53) стандартный смешанный потенциал определяется выражением:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi_{\text{R/O}}^0 = (RT/nF) \ln (P_{\text{Ox}_1}^{\alpha/\beta} / P_{\text{Red}_1}^{\alpha/\beta}). \quad (58)$$

Уравнение (57) совпадает с уравнением (14) для потенциала распределения только в случае двухэлектронной реакции при условии, что  $z_{\text{Red}_1} = 1$ ,  $z_{\text{Ox}_1} = +1$  и  $a_{\text{Red}_1}^{\beta} a_{\text{Ox}_1}^{\alpha} / a_{\text{Red}_1}^{\alpha} a_{\text{Ox}_1}^{\beta} = 1$ . Последнее требование, касаю-

щееся соотношения концентраций редокс-пар, носит искусственный характер и может соблюдаться только в одной точке при определенных фиксированных активностях всех ингредиентов. Оно не вытекает из условия электронейтральности фаз, поскольку помимо редокс-пар в обеих фазах есть и другие ионы.

В уравнении (57) не фигурирует вторая редокс-пара  $\text{Red}_2/\text{Ox}_2$ , однако она входит в неявной форме во второй член правой части этого уравнения. Вторая редокс-пара вынуждена автоматически подстраиваться под первую, поскольку помимо (55) и (56) выполняются еще два уравнения, обусловленные равновесием в системе:

$$\bar{\mu}_{\text{Red}_1}^{\alpha} + \bar{\mu}_{\text{Ox}_2}^{\beta} = \bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\alpha} + \bar{\mu}_{\text{Red}_2}^{\alpha}, \quad (59)$$

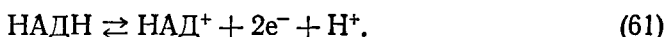
$$\bar{\mu}_{\text{Red}_1}^{\beta} + \bar{\mu}_{\text{Ox}_2}^{\beta} = \bar{\mu}_{\text{Ox}_1}^{\beta} + \bar{\mu}_{\text{Red}_2}^{\beta}. \quad (60)$$

Введение в обе фазы общего электролита  $B_p A_i$  не отразится на виде уравнения (57), однако в силу электронейтральности обеих фаз

$$\sum_i z_i^{\alpha} c_i^{\alpha} = 0, \quad \sum_j z_j^{\beta} c_j^{\beta} = 0$$

изменится распределение концентраций редокс-компонентов в каждой фазе, что даст заметный вклад во второй член правой части уравнения (57).

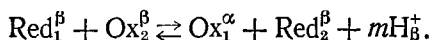
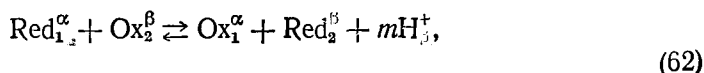
Большинство редокс-реакций, протекающих на жидких поверхностях раздела вода — масло и вода — биомембрана, сопровождаются изменением pH, например:



Рассмотрим систему двух несмешивающихся жидкостей  $\alpha$  и  $\beta$

$\alpha$	$\beta$
$\text{Red}_1$	$\text{Red}_2$
	$\text{Ox}_2$
$\text{Ox}_1$	$\text{H}^+$
	$\text{Red}_1$
	$\text{Ox}_1$

Пусть в каждой из фаз будет своя редокс-пара, и одна из них будет общей для обеих фаз:



Если в ходе реакций с  $\text{Red}_1$  на  $\text{Ox}_2$  переносится  $n$  электронов, то при  $m \neq n$  из условия равновесия получим выражение для смешанного потенциала

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \Phi = \Delta_{\beta}^{\alpha} \Phi_{\text{R/O}}^0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\alpha} a_{\text{Ox}_1}^{\alpha}}{a_{\text{Red}_1}^{\alpha} a_{\text{Ox}_1}^{\beta}}, \quad (63)$$

в котором стандартный потенциал определяется следующей формулой:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \Phi_{\text{R/O}}^0 = \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{P_{\text{Ox}_1}^{\alpha/\beta}}{P_{\text{Red}_1}^{\alpha/\beta}}. \quad (64)$$

Из условия термодинамического равновесия и электронейтральности фаз для реакции (61) можно записать 4+2=6 уравнений для двух ре-

докс-пар, что превышает число независимых переменных в системе. Если при протекании реакции (61) устанавливается равновесие по протонам между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , то смешанный потенциал может быть записан следующим образом [26]:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_{R/O}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\beta} a_{\text{Ox}_1}^{\alpha}}{a_{\text{Red}_1}^{\alpha} a_{\text{Ox}_1}^{\beta}} + \frac{2,3RT}{nF} \Delta_{\beta}^{\alpha} \text{pH}, \quad (65)$$

где

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_{R/O}^0 = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{Red}_1}^{\alpha/\beta}}{P_{\text{Ox}_1}^{\alpha/\beta} P_{\text{H}^+}^{\alpha/\beta}}. \quad (66)$$

#### IV. ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ СКАЧКОВ ПОТЕНЦИАЛА

##### 1. Тетрафенилборатная гипотеза

Как известно из термодинамики, абсолютную разность электрических потенциалов можно измерить только в проводниках одинакового состава. По этой причине разность гальвани-потенциалов между точкой в водной фазе и точкой в глубине органического растворителя экспериментально измерению недоступна.

Для определения разности гальвани-потенциалов и поверхностных скачков потенциалов приходится прибегать к дополнительным нетермодинамическим предположениям. Сравнительно легко можно измерить относительное изменение межфазной разности потенциалов при изменении типа растворенной соли, например при замене одного из ионов, входящих в эту соль. При этом можно измерять коэффициент распределения каждой соли  $P_{\text{соль}}^{\alpha/\beta}$ . С помощью уравнения (5) межфазный потенциал можно представить в виде:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i - \frac{RT}{z_i F} \ln P_{\text{соль}}^{\alpha/\beta}. \quad (67)$$

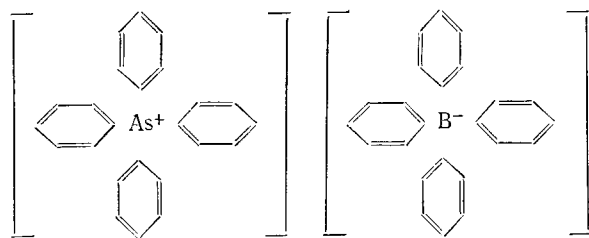
Таким образом, можно составить шкалу изменения межфазных потенциалов при изменении одного из ионов, но в эту шкалу будет входить неизвестное постоянное слагаемое  $\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_i^0$  — стандартный потенциал распределения неизменного иона. Проблема сводится к правильному выбору нуля на этой шкале.

Выбор нуля не может быть осуществлен термодинамическими методами и требует привлечения дополнительных гипотез. Наиболее популярная тетрафенилборатная гипотеза была сформулирована в 1960 г. [28] и затем развита в работах [29—42]. История ее развития изложена в обзоре [43].

Суть тетрафенилборатной гипотезы заключается в следующем. Если подобрать катион и анион с одинаковыми стандартными энергиями переноса между двумя растворителями, то межфазный потенциал распределения такой соли окажется равным нулю. В этом случае коэффициенты распределения ионов будут равны коэффициенту распределения соли, который легко определяется экспериментально. Определив его, мы найдем стандартную свободную энергию переноса и стандартные потенциалы распределения отдельных ионов. Как легко видеть, эти потенциалы будут одинаковы по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_+^0 = - \Delta_{\beta}^{\alpha}\varphi_-^0. \quad (68)$$

Теперь остается только выбрать подходящие ионы. В разных работах отдавалось предпочтение разным ионам. Например, в работе [3] использовали тетраэтиламмонийпикрат  $(\text{Et})_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ . В работах [28—43] предпочтение было отдано тетрафенилборату тетрафениларсония (ТФБТФА). Составляющие эту соль ионы ТФБ<sup>-</sup> и ТФА<sup>+</sup> схожи



поскольку, во-первых, они являются симметричными частицами, близкими по форме к сферам одинакового и достаточно большого радиуса; это позволяет считать, что гидрофобный эффект у них одинаков. Во-

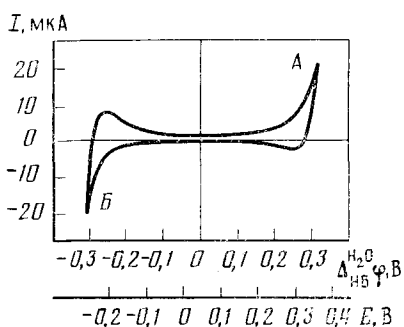


Рис. 4. Циклическая вольтамперная кривая в системе вода — нитробензол в присутствии ТФБТФА в нитробензоле и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде. Пики А и Б обусловлены переносом  $\text{TFA}^+$  и  $\text{TFB}^-$  из нитробензола в воду соответственно. Экспериментальная кривая взята из работы [31]

вторых, их заряды равны по абсолютной величине, расположены в центре ионных сфер и экранированы от растворителя, так что электростатический вклад в свободную энергию пересольватации этих ионов должен быть одинаковым. Эти ионы имеют сравнительно низкую поляризуемость и невысокую поверхностную плотность зарядов, они практически не вступают в специфическое взаимодействие с молекулами растворителя. Все это позволяет надеяться, что стандартные энергии переноса таких ионов будут одинаковы для любой пары растворителей.

С помощью тетрафенилбобатной гипотезы можно определить стандартные потенциалы распределения методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии, полярографии на капающем электролитном электроде, хроноамперометрии, а также по данным о растворимости и экстракции [31, 35, 37, 38, 40—42, 44, 45].

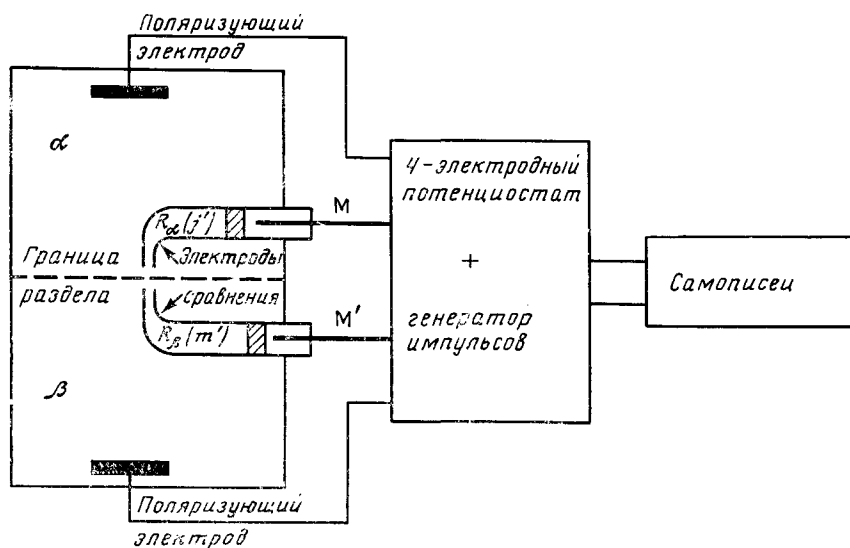


Рис. 5. Блок-схема четырехэлектродной установки для измерения электрохимических характеристик границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов

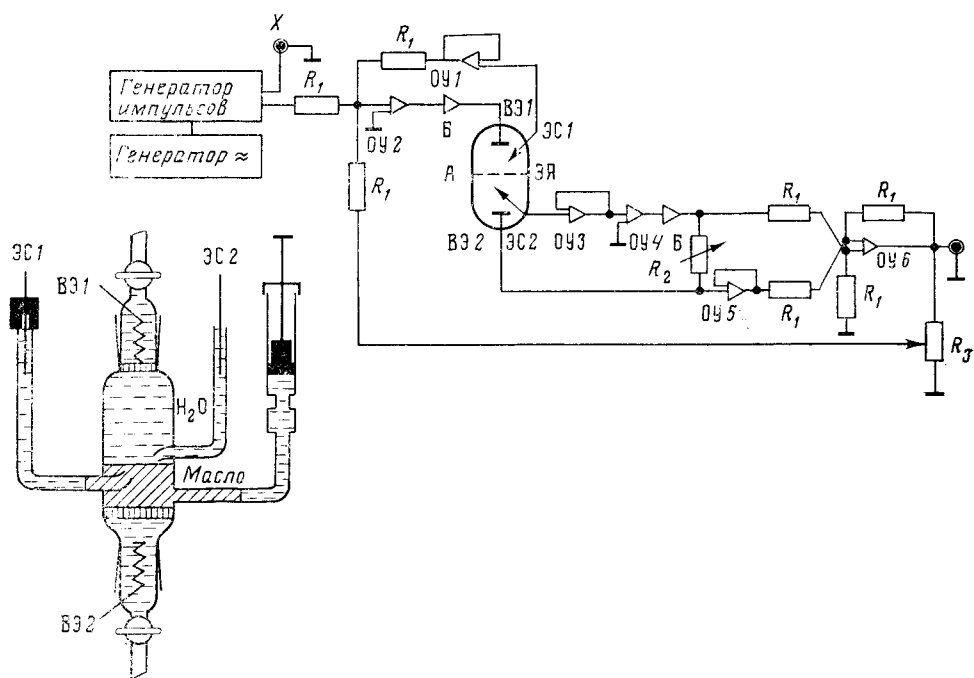


Рис. 6. Ячейка и принципиальная электрическая схема установки для измерения электрохимических свойств границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов; ЭЯ — электрохимическая ячейка, ОУ — операционный усилитель, ВЭ — вспомогательный электрод, ЭС — электрод сравнения, А — граница раздела масло — вода [46]

На рис. 4 изображена типичная циклическая вольтамперограмма, полученная при скорости развертки 25 мВ/с в системе вода—нитробензол (НБ), содержащей 10 мМ ТФБТФА в неводной фазе и 10 мМ  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде [53]. Область приложенной разности потенциалов ограничивается в отрицательной области потенциалом переноса  $\text{TFA}^+$  из нитробензола в воду, а в положительной — переносом  $\text{TBF}^-$ . Поскольку  $\Delta_{\text{НБ}}^{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{ТФБ}}^0 = -\Delta_{\text{НБ}}^{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{ТФА}}^0$ , можно выбрать начало отсчета на шкале потенциалов и перейти, как это сделано на рис. 4, от шкалы приложенной разности потенциалов к шкале гальвани-потенциалов, или потенциалов распределения.

Блок-схема установки, на которой можно определить потенциалы распределения ионов и исследовать электрохимические свойства границы раздела двух несмешивающихся жидкостей, представлена на рис. 5, а ячейка и принципиальная электрическая схема изображены на рис. 6.

Величина стандартного потенциала распределения иона зависит как от природы растворителя (в первую очередь от оптической и статической диэлектрических проницаемостей), так и от радиуса иона.

На рис. 7 изображены зависимости потенциалов распределения ионов от их радиусов для систем вода—нитробензол, вода—1,2-дихлорэтан и вода—дихлорметан, построенные по данным [35, 37, 38, 40—42, 44—54], которые представлены в обзоре [56]. Радиусы неорганических ионов, взятые по Гурари—Эдриану [57], тетраалкиламмониевых солей — по Робинсону и Стоксу [58].

Как видно из рис. 7 и 8, потенциал распределения иона резко падает с ростом размера иона и диэлектрической проницаемости неводного растворителя. На рис. 7, а и 7, б сплошная линия — теоретический расчет, выполненный с помощью нелокальной электростатики [13, 14]. Для ионов радиуса меньше 0,3 нм основной вклад в  $\Delta_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{O}} \varphi_i^0$  дает электростатическая составляющая свободной энергии пересольватации, для ионов радиуса более 0,3 нм — сольвофобный эффект [13, 14].

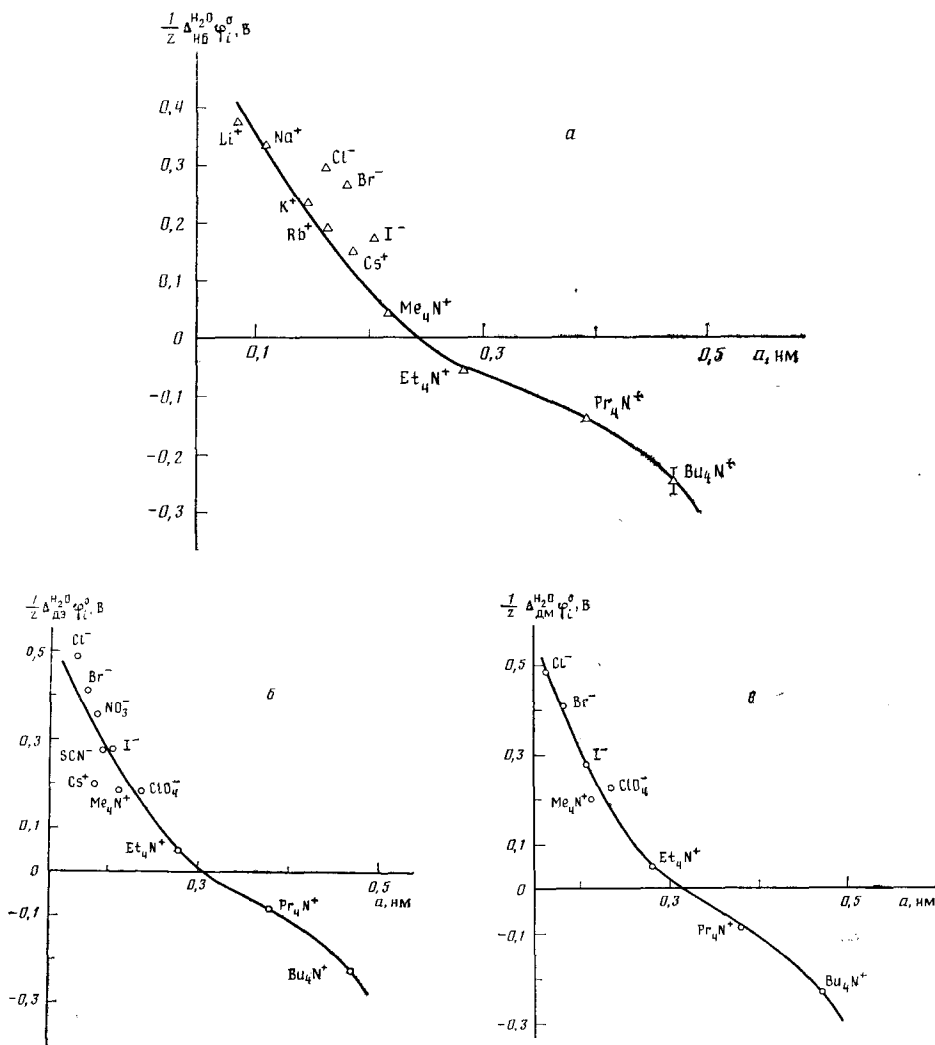


Рис. 7. Зависимость стандартного потенциала распределения иона от его радиуса в системах: вода — нитробензол (а), вода — 1,2-дихлорэтан (б) и вода — дихлорметан (в). Экспериментальные данные взяты из обзора [56]

## 2. Методы измерения межфазной разности потенциалов

Разность потенциалов Вольта и изменение поверхностного или гальвани-потенциала в системе двух несмешивающихся растворов электролитов могут быть измерены методами динамического конденсатора, радиоактивного зонда, струйчатого электрода и с помощью концентрационных цепей.

Метод динамического конденсатора, предложенный Кельвином, был затем подробно разработан в работах [59, 60]. Основой всех экспериментальных способов измерения вольта-потенциалов между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  является компенсационный метод, который связан с приложением разности потенциалов, равной по абсолютной величине, но противоположной по знаку вольта-потенциалу между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  [59—86].

Обычно используют два типа датчиков для периодического изменения емкости конденсатора, образованного поверхностью электрода и исследуемой поверхностью раздела, а именно вибрирующий и вращающийся электроды. Вибрирующий электрод менее сложен, чем вращающийся, но стабильность его ниже.

Блок-схема установки для измерения вольта-потенциала методом динамического конденсатора представлена на рис. 9 [61]. Генератор механических колебаний создает вибрацию золотого электрода, распо-

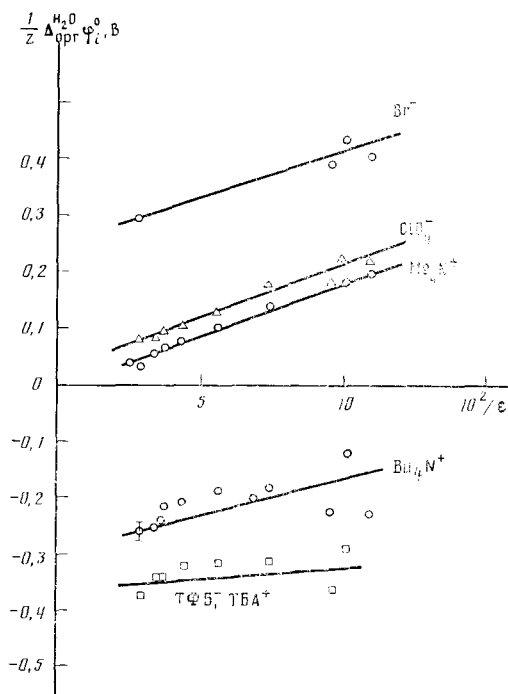
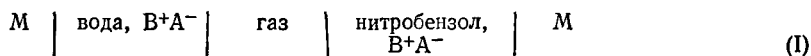


Рис. 8. Зависимость стандартного потенциала распределения иона от статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  неводного растворителя. Экспериментальные данные взяты из обзора [56]

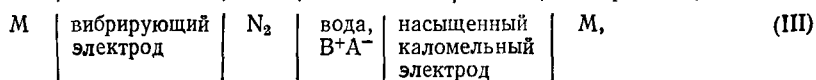
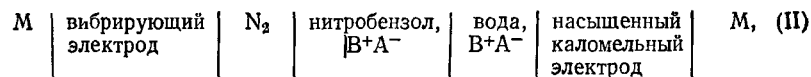
ложенного на расстоянии 0,2—1,0 мм от поверхности исследуемой жидкой фазы. Водный раствор через солевой мостик, заполненный насыщенным раствором KCl (для устранения диффузионного потенциала), соединяется с обратимым электродом сравнения. Возникающий при колебании золотого электрода ток смещения компенсируют подачей на вибрирующий электрод потенциала, равного по величине, но противоположного по знаку измеряемому вольта-потенциалу. Эквивалентная электрическая схема метода [62] представлена на рис. 10.

Вольта-потенциал  $\Delta\phi$  на границе двух несмешивающихся уравновешенных (взаимно насыщенных) растворов электролитов  $B^+A^-$  может быть экспериментально определен как компенсационный потенциал  $E_1$  в цепи



Под газом подразумевается химически инертная газовая фаза, т. е. азот, аргон или чистый воздух; М — металлический электрод;  $B^+A^-$  — электролит.

Вольта-потенциал может быть измерен методом вибрирующего электрода как разность ЭДС  $E_{II}$  и  $E_{III}$  цепей (II) и (III):



Иными словами, выполняется соотношение

$$\Delta_{\text{орг}}^{\text{H}_2\text{O}} \phi(MX) = E_1 = E_{II} - E_{III}, \quad (69)$$

если выполнены следующие условия: а) постоянство поверхностного потенциала вибрирующего электрода; б) постоянство поверхностного по-

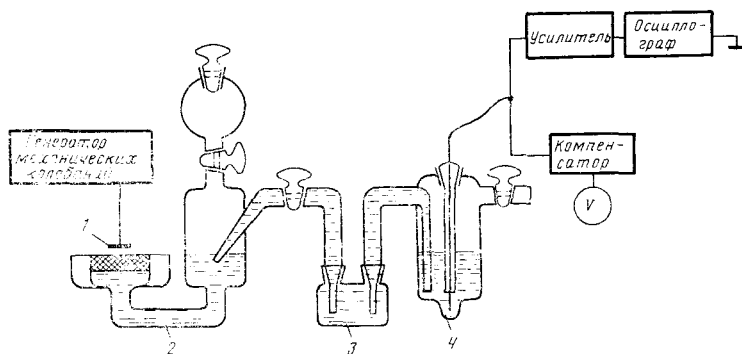


Рис. 9. Блок-схема установки для измерения вольт-потенциалов между двумя несмешивающимися жидкостями: 1 — вибрирующий золотой электрод, 2 — водный раствор электролита, 3 — солевой мостик для устранения диффузионного потенциала, 4 — электрод сравнения [61]

тенциала нитробензольной фазы, насыщенной водой; в) постоянство поверхностного потенциала водной фазы, насыщенной нитробензолом; г) стабильность каломельного электрода и постоянный одинаковый вклад диффузионного потенциала между водной фазой и раствором в каломельном электроде.

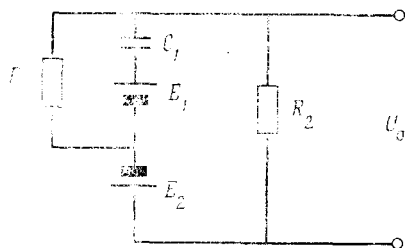


Рис. 10. Эквивалентная электрическая схема вибрирующего электрода:  $R_1$  — сопротивление утечки между электродами,  $C_1$  — емкость вибрирующего электрода,  $E_1$  — разность потенциалов между вибрирующим электродом и исследуемой поверхностью,  $E_2$  — ЭДС источника компенсирующего напряжения,  $R_2$  — сопротивление в цепи компенсации

Конструкция вращающегося электрода описана в работах [64, 65]. Эквивалентная схема приведена на рис. 11. Вращающийся электрод помещают над круглой ячейкой так, что геометрический центр окружности, которую он описывает при своем вращении, совпадает с геометрическим центром ячейки. Ячейку, разделенную перегородкой на две одинаковые секции, заполняют исследуемыми жидкостями.

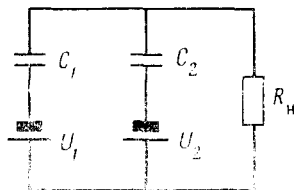


Рис. 11

Рис. 11. Эквивалентная электрическая схема вращающегося электрода:  $R_n$  — нагрузочное сопротивление,  $C_i$  — емкость между полуячейками и вращающимся электродом,  $U_i$  — компенсирующее напряжение

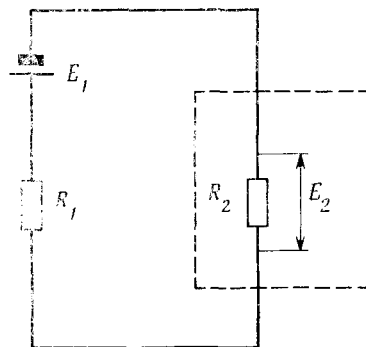
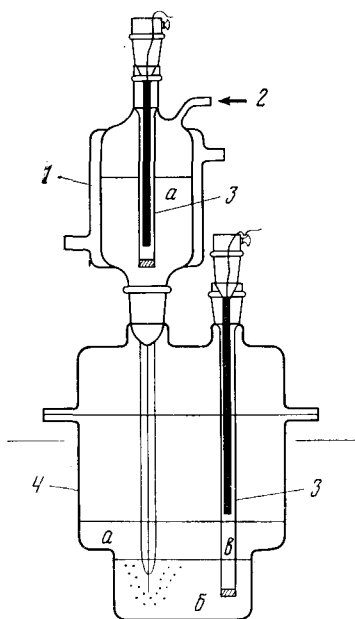


Рис. 12

Рис. 12. Эквивалентная цепь для измерения скачка потенциала методом радиоактивного зонда:  $E_1$  — измеряемая разность потенциалов,  $R_1$  — входное сопротивление электрометра,  $R_2$  — сопротивление воздушного зазора,  $E_2$  — падение напряжения на входе электрометра

Суть метода радиоактивного зонда состоит в снижении сопротивления воздушного зазора между электродом и поверхностью исследуемой жидкости путем его бомбардировки  $\alpha$ -частицами из радиоактивного источника [66, 67]. В результате ионизации этот зазор становится электропроводящим вследствие возникновения заряженных частиц. Обычно используют изотопы  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{241}\text{Am}$  и  $^{239}\text{Pu}$  [68, 72, 73]. Изотоп  $^{241}\text{Am}$  имеет преимущество перед  $^{210}\text{Po}$  благодаря большему периоду полураспада (458 лет вместо 138,4 суток); кроме того,  $^{241}\text{Am}$  может быть использован в виде фольги, которая обладает большой поверхностью и может быть легко изолирована [73]. Точность и воспроизводимость результатов в методе радиоактивного зонда ниже, чем в методе вибрирующего электрода. Эквивалентная схема метода представлена на рис. 12.

Рис. 13. Схема установки для измерения разности потенциалов на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов по методу струи: *а* — водный раствор; *б* — масло, *в* — водный солевой мостик, *1* — водный резервуар, *2* — ввод инертного газа, *3* — электрод сравнения, *4* — сосуд для струйчатого электрода



Обязательным условием измерения вольта-потенциала методом радиоактивного зонда является тщательное экранирование измерительной камеры и электрометрического входа. Слишком большой зазор между электродом и поверхностью раствора исследуемого электролита часто является источником ошибок при измерении разности потенциалов из-за рассеивания излучения и паразитных утечек. Слишком маленький зазор также приводит к неправильным величинам из-за взаимодействия  $\alpha$ -частиц с молекулами исследуемой жидкости. Схема установки, работающей по методу радиоактивного зонда, и методика проведения эксперимента подробно описаны в работе [69].

В методе струйчатого электрода [70, 71] струя исследуемой жидкости стекает вниз по оси трубки, внутренняя поверхность которой покрыта стекающей пленкой другой жидкости (рис. 13). Помещенные в раствор обратимые электроды сравнения соединяются с измерительной системой, состоящей из потенциометра и нуль-прибора с очень большим внутренним сопротивлением. В момент компенсации внешний потенциал струи равен внешнему потенциалу раствора, текущего по внутренним стенкам цилиндра. Для исследования границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов этот метод применяется редко [71, 73].

При определении вольта-потенциалов растворов электролитов все три метода дают одинаковые результаты [74—76].

### 3. Об адсорбционном потенциале

Адсорбционным потенциалом называется межфазная разность потенциалов Гальвани, обусловленная адсорбцией ионов или диполей на границе фаз.

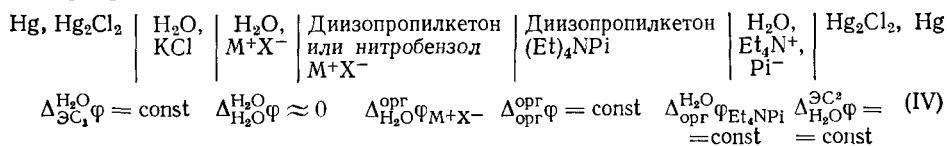
Проблема возникновения адсорбционного потенциала, несмотря на кажущуюся простоту, является предметом продолжительной дискуссии [2, 4, 25, 80—86]. Если две несмешивающиеся жидкости  $\alpha$  и  $\beta$  находятся в состоянии равновесия, то межфазная разность потенциалов возникает в некотором переходном адсорбционном слое между ними. Формально можно рассчитать потенциал распределения электролита, зная только энергии сольватации ионов в каждой из фаз и не обращая внимания на свойства межфазного адсорбционного слоя. Но при наличии равновесия свойства ионов в адсорбционном слое однозначно связаны со свойствами ионов в объеме каждой из контактирующих фаз. Поэтому потенциалы распределения можно вычислить двумя способами — как из объемных свойств растворителей  $\alpha$  и  $\beta$ , так и из свойств адсорбционного слоя [4].

В начале века Бойтнер [87, 88] показал, что формальная термодинамическая теория распределения ионов достаточна для определения разности потенциалов между двумя несмешивающимися растворами электролитов и никаких добавочных предположений в нее вводить не требуется [87, 88]. Однако эти соображения подверглись критике [89, 90]. Одни авторы [89, 91, 92] рассматривали адсорбционный потенциал как налагающийся на скачок потенциала распределения, в то время как другие [2, 4, 93] считали адсорбционный скачок потенциала частью потенциала распределения.

Потенциал распределения является чисто термодинамическим понятием. Расчет адсорбционного потенциала выходит за рамки термодинамики. В нем используются определенные структурные представления. Тем не менее оба подхода приводят к одинаковым результатам, если представление о структуре адсорбционного слоя достаточно точно соответствует реальной картине. В какой-то степени адсорбционный подход является более общим: если на границе раздела нарушено ионное равновесие за счет ее блокировки поверхностно-активным веществом или если неводный растворитель неполярен (октан, декан, гептан), то применить теорию потенциалов распределения к таким системам нельзя, в то время как адсорбционный анализ позволяет достаточно точно их описать [4, 68, 72, 82].

### V. ПРОВЕРКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МЕЖФАЗНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Для измерения межфазных потенциалов предложена следующая цепь [25]:



где  $\text{M}^+\text{X}^-$  — исследуемая соль, равновесно распределенная между двумя растворителями, ЭС — электрод сравнения. Если предположить, что диффузионные потенциалы  $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}\varphi$  и  $\Delta_{\text{орг}}^{\text{орг}}\varphi$  равны нулю, а потенциал распределения  $\Delta_{\text{орг}}^{\text{H}_2\text{O}}\varphi_{\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pi}^-} = \text{const}$ , то, меняя ионы  $\text{M}^+$  или  $\text{X}^-$  на другие, можно определить изменение потенциала распределения  $\Delta_{\text{M}_1\text{M}_2}^{\text{M}_1}\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{орг}}\varphi_{\text{MX}}$  при переходе от одной соли  $\text{M}_1\text{X}$  к другой ( $\text{M}_2\text{X}$ ):

$$\Delta_{\text{M}_1\text{M}_2}^{\text{M}_1}\Delta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{орг}}\varphi_{\text{MX}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{M}_1\text{X}}^{\text{орг}/\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{M}_2\text{X}}^{\text{орг}/\text{H}_2\text{O}}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{M}_1}^{\text{орг}/\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{M}_2}^{\text{орг}/\text{H}_2\text{O}}} \quad (70)$$

Уравнение (70) было экспериментально проверено для систем вода — изопропилкетон [25], вода — ацетонитрил, вода — хинолин [86] и вода — нитробензол [68, 81, 85].

Таблица 2

Разность потенциалов распределения двух бинарных электролитов  $M_1/M_2$  с общим ионом X в системе вода — нитробензол при 298 K

$M_1/M_2$	X	$\Delta_{M_2}^{M_1} \Delta_{H_2O}^{HB} \Phi$ , мВ			
		по [81]	по [25]	по [68]	Расчет по (70)
Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	-52	-53	—	-50
Li <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	-78	—	—	-73
Cl <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , But <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	+98	+102	+100, +92	+95
Br <sup>+</sup> /I <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , But <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	+79	—	+70, +75	+77
Cl <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	+70	—	—	—
Cs <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	+40	—	—	—
K <sup>+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	I <sup>-</sup>	+30	—	—	—
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	+128	+126	+120	+124
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	—	—	—	+65	—

Предложено также измерять  $\Delta_{M_2}^{M_1} \Delta_{H_2O}^{орг} \Phi_{MX}$  в цепи [81]:

Ау, вибри- рующий электрод	Газ	Нитробензол, M <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Вода, M <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Вода, KCl насыщ.	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg	(V)
$\Delta_{Au}^{газ} \Phi = \text{const}$	$\Delta_{газ}^{орг} \chi = \text{const}$	$\Delta_{орг}^{H_2O} \Phi$	$\Delta_{H_2O}^{H_2O} \Phi_{диф} = 0$	$\Delta_{H_2O}^{ЭС} \Phi = \text{const}$		

Измеряемый в цепи (V) потенциал есть сумма скачков потенциалов на всех межфазных границах. При замене в цепи (V)  $M_1X$  на  $M_2X$  можно получить  $\Delta_{M_2}^{M_1} \Delta_{H_2O}^{орг} \Phi_{MX}$  как разность потенциалов цепи (V) в присутствии  $M_1X$  и  $M_2X$ . Подробнее методика измерения и расчета описана в работе [81].

Результаты проверки термодинамической теории потенциалов распределения — в табл. 2. Видно, что экспериментальные величины изменения потенциала распределения соли при замене одного из ионов удовлетворительно совпадают с результатами расчета из коэффициента распределения соли по формуле (70).

\* \* \*

Интерес к процессам, происходящим на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, связан с тем, что мир, в котором мы живем, по существу, многофазен. Практически все энергопреобразующие процессы в живых системах (дыхание, фотосинтез) протекают на границе раздела двух жидких фаз.

Можно надеяться, что в ближайшие годы будет выяснена роль граничных потенциалов и пространственного разделения зарядов на поверхностях биомембран и их моделей в биоэнергетических механизмах дыхания, искусственного и природного фотосинтеза, сопряжения биохимических реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А. Индуцированный ионный транспорт. М.: Наука, 1974.
- Фрумкин А. Н. Электрокапиллярные исследования и электродные потенциалы. Одесса, 1919.
- Koczorowski Z.//J. Electroanalyt. Chem, 1981. V. 127. P. 11.
- Волков А. Г.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 271; 1985. Т. 21. С. 91.
- Маркин В. С., Волков А. Г.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1105.
- Zagorska I., Koczorowski Z.//J. Electroanalyt. Chem, 1986. V. 204. P. 273.
- Joos P., Jansegers L., Verburch Y.//J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 27.
- Богуславский Л. И.//Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз. М.: Наука, 1978. С. 123.
- Donnan F. G.//Z. Electrochem. 1911. B. 17. S. 572.

10. Volkov A. G.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 173. P. 15.
11. Hung L. Q.//Ibid. 1980. V. 115. P. 159; 1983. V. 149. P. 1.
12. Samec Z.//Ibid. 1979. V. 99. P. 197.
13. Волков А. Г., Корнышев А. А.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 814.
14. Kornyshev A. A., Volkov A. G.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. P. 363.
15. Волков А. Г., Харкац Ю. И.//Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 664.
16. Trasatti S., Parsons R.//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 205. P. 359.
17. Plank M.//Ann. Phys. 1891. B. 44. S. 385.
18. Koenig F. O.//J. Phys. Chem. 1934. V. 38. P. 111.
19. Grahame D. C., Whitney R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1548.
20. Grahame D. C.//Chem. Rev. 1947. V. 41. P. 441.
21. Фрумкин А. Н.//Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
22. Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Дамаскин Б. Б.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 614.
23. Lange E., Miscenko K. P.//Z. phys. Chem. 1930. B. 149. S. 1.
24. Nohsue S.//Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals, Measurements and Applications./Eds Kitahara A., Watanabe A. N. Y.: M. Dekker, 1984. P. 3.
25. Karpfen F. M., Randles J. E. B.//Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 823.
26. Маркин В. С., Волков А. Г.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1405.
27. Nernst W.//Z. phys. Chem. 1892. B. 9. S. 137.
28. Grundwald E., Baugman G., Kohnstam G.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5801.
29. Попович О.//Anal. Chem. 1974. V. 49. P. 2009.
30. Parker A. J.//Electrochim. acta. 1976. V. 31. P. 671.
31. Hundhammer B., Solomon T.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 19.
32. Фрумкин А. Н.//Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 2163.
33. Koryta J.//Electrochim. acta. 1984. V. 29. P. 445.
34. Koryta J.//Ibid. 1979. V. 24. P. 293.
35. Hundhammer B., Seidlitz H. J., Becker S. et al.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. P. 355.
36. Solomon T., Alemu H., Hundhammer B.//Ibid. 1984. V. 169. P. 303.
37. Rais J.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1971. V. 36. P. 3253.
38. Rais J., Selucky P., Kyrs M.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1376.
39. Parker A. J.//Chem. Rev. 1969. V. 69. P. 1.
40. Osakai T., Kakutani T., Nishiwaki Y., Senda M.//Bunseki Kagaku. 1983. V. 32. P. E81.
41. Hundhammer B., Solomon T., Alemayehu B.//J. Electroanal. Chem. 1982. V. 135. P. 301.
42. Koryta J., Vanysek P.//Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering/Eds Gerisher H., Tobias C. W. N. Y.: Wiley, 1981. V. 12. P. 113.
43. Kolthoff I. M.//Pure Appl. Chem. 1971. V. 25. P. 305.
44. Chapkiewicz J., Czapkiewicz-Tutaj B.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1663.
45. Joos P., Verburgh Y.//Bull. Soc. chim. belg. 1978. V. 87. P. 737.
46. Гайкова П., Хомолка Д., Меречек В., Волков А. Г., Семец З.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 209.
47. Samec Z., Maracek V., Homolka D.//Faraday Discuss. Chem. Soc. 1984. V. 77. P. 197.
48. Koczorowski Z., Zagorska I.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 193. P. 113.
49. Koczorowski Z., Geblewicz G.//Ibid. 1983. V. 152. P. 52.
50. Koczorowski Z., Geblewicz G.//Ibid. 1982. V. 139. P. 177.
51. Solomon T., Alemu H., Hundhammer B.//Ibid. 1984. V. 169. P. 303.
52. Solomon T., Alemu H., Hundhammer B.//Ibid. 1984. V. 168. P. 311.
53. Geblewicz G., Koczorowski Z.//Ibid. 1983. V. 158. P. 37.
54. Koczorowski Z., Geblewicz G., Paleska I.//Ibid. 1984. V. 172. P. 327.
55. Abraham M. H., Danil de Namor A. F.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. P. 955.
56. Маркин В. С., Волков А. Г.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1953.
57. Gougar V. S., Adrian F. S.//Solid State Phys. 1960. V. 10. P. 127.
58. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во Иностран. лит. 1962.
59. Zisman W. A.//Rev. Sci. Instr. 1932. V. 3. P. 367.
60. Zisman W. A., Jamins H. C.//J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 656.
61. Богуславский Л. И., Волков А. Г., Козлов И. А. и др.//Биоорганич. химия. 1975. Т. 1. С. 1369.
62. Кноц Л. Л., Дубовик Г. Г.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 788.
63. Koczorowski Z., Zagorska I.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 183.
64. Дудко Г. В.//Приборы и техника эксперимента. 1961. № 1. С. 128.
65. Freyer P., Ohlenbusch H. D.//J. Sci. Instr. 1967. V. 44. P. 443.
66. Фрумкин А. Н.//Труды химического ин-та им. Л. Я. Карпова. 1925. Вып. 4. С. 75.
67. Guyot M.//Ann. Phys. 1924. V. 2. P. 506.
68. Гугешавили М. И. Исследование контактных явлений на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1974.
69. Bewig K. W.//Rev. Sci. Instr. 1964. V. 35. P. 1160.
70. Kenrick F. B.//Z. phys. Chem. 1896. B. 19. S. 625.
71. Girault H. H., Schiffrin D. J.//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 161. P. 415.
72. Costa M., Priami L., Bordini S.//Ibid. 1976. V. 70. P. 229.
73. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела. М.: Мир, 1984.
74. Randles J. E. B.//Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1573.
75. Parsons R., Rubin B. T.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1967. V. 63. P. 1224.
76. Case B., Parsons R.//Trans. Faraday Soc. 1974. V. 70. P. 1636.

77. *Davies J. T.*//Proc. Roy. Soc. 1951. V. A208. P. 224.
78. *Davies J. T.*//Z. Electrochem. 1951. B. 55. S. 559.
79. *Davies J. T.*//Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 683.
80. *Davies J. T.*//Nature. 1956. V. 167. P. 193.
81. *Minc S., Koczorowski Z.*//Electrochim. acta. 1963. V. 8. P. 575.
82. *Dean R. B., Gatty O., Rideal E. K.*//Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 161.
83. *Davies J. T., Rideal E. K.*//Can. J. Chem. 1955 V. 33. P. 947.
84. *Strehlow H.*//Z. Electrochem. 1952. B. 56. S. 827.
85. *Koczorowski Z., Minc S.*//Electrochim. acta. 1963. V. 8. P. 645.
86. *Kalweit M., Strehlow H.*//Z. Electrochem. 1954. B. 58. S. 658.
87. *Beutner R.*//Z. Electrochem. 1913. B. 19. S. 319, 467.
88. *Beutner R.*//Ibid. 1918. B. 24. S. 94.
89. *Baur E., Kornman S.*//Z. phys. Chem. 1916. B. 92. S. 81.
90. *Baur E.*//Z. Electrochem. 1913. B. 19. S. 550.
91. *Dean R. B.*//Nature. 1939. V. 144. P. 32.
92. *Ehrensward G., Sillen L. G.*//Ibid. 1938. V. 141. P. 788.
93. *Craxford S. R., Gatty O., Rothschild*//Ibid. 1938. V. 141. P. 1098.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина АН СССР, Москва