

УДК 541.11:541.13:541.8

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ФЕРРО-ФЕРРИЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278.15 - 333.15 К

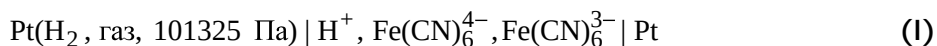
© 2002 В.И.Рубцов, Т.А.Непокупная, Л.Е.Дигавцова

Определены стандартные потенциалы ферро-феррицианидного электрода в водных растворах в интервале температур 278.15-333.15 К с использованием стеклянного электрода (СЭ) в цепи без переноса $\text{СЭ}(\text{H}^+) \mid \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \mid \text{Pt}$ и в цепи с переносом $\text{Pt}(\text{H}_2, \text{газ}, 101325 \text{ Па}) \mid \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \parallel \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \mid \text{Pt}$. Измерения проведены в буферных растворах для исключения протонизации ферро- и феррицианид ионов в концентрационном интервале $2 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-1} моль/кг. На основании температурной зависимости стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода рассчитаны термодинамические характеристики ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$) электродной реакции, разности энтропий гидратации ферро- и феррицианид ионов. Даны оценки значений энтропии гидратации ($\Delta_r S$) индивидуальных ферроцианид и феррицианид ионов в изученном интервале температур.

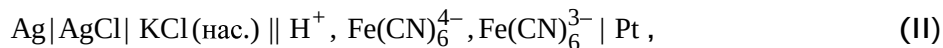
Одной из важнейших задач теории растворов является установление количественных соотношений энергетических характеристик сольватации ионов с параметрами ионов и физико-химическими характеристиками растворителя. Установление общих закономерностей сольватации требует изучения частиц различного геометрического строения и заряда, в том числе и сложных многоатомных ионов. Для однозначного выяснения роли заряда в энергетике сольватации ионов представляет интерес изучение комплексных ферро- и феррицианид ионов. Одинаковый химический состав и идентичное геометрическое строение этих ионов позволяет предположить, что различие во взаимодействии их с молекулами растворителя определяется только различием их зарядных чисел. Наиболее точные соотношения между термодинамическими характеристиками ферро- и феррицианид ионов в стандартном растворе могут быть определены по изменению стандартной энергии Гиббса реакции, обратимо протекающей в гальваническом элементе с участием изучаемых ионов. Целью настоящей работы является определение стандартных потенциалов ферро-феррицианидного редокс электрода и термодинамических функций соответствующей электродной реакции в водной среде в широком интервале температур.

Значения стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода определены различными авторами в основном при температуре 298 К и значительно различаются между собой – от 0.3550 ± 0.0010 В [1] и 0.356 В [2] до 0.3704 ± 0.0005 В [3]. Все оценки получены с использованием цепей с переносом. Цепи без переноса с использованием калиевого стеклянного электрода исследованы при 298 К [4], причем получено значение стандартного потенциала электрода 0.3610 ± 0.0005 В. Политермические исследования данной редокс системы немногочисленны и выполнены в узком интервале температур в цепях с переносом: в интервале температур 293-308 К [5], причем при 298 К значение стандартного электродного потенциала найдено 0.3644 В, и в температурном интервале 288-303 К [1]. Значительные расхождения в оценках стандартного электродного потенциала связаны с осложняющим влиянием диффузионного потенциала при измерении в цепях с переносом, с отклонением от теоретического значения функции ионоселективных электродов, возможностью образования протонированных комплексов $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ [1,6], а также сложностью оценки коэффициентов активности многозарядных ионов в растворе.

Прямое измерение равновесных потенциалов ферро-феррицианидного электрода против водородного электрода для оценки стандартного потенциала в цепях без жидкостного соединаения



принципиально невозможно. Измерения в гальванических элементах с жидкостным соединением, например, типа



аналогичной использованным рядом авторов [1–3, 5], не являются термодинамически строгими.

Нами для решения поставленной задачи предлагается использовать стеклянные электроды с водородной функцией, обладающие униполярной ионной проводимостью и пригодные для работы в окислительно-восстановительных средах.

Для исключения возможной протонизации ферроцианид ионов и обеспечения воспроизводимых устойчивых показаний стеклянного электрода предложено проводить измерения ЭДС в буферных растворах. Нами проведено математическое моделирование равновесий данной редокс системы для буферных систем с различным значением pH по методу [7,8]. При соотношении ферро- и феррицианидов калия 1:1, концентрациях 0.00001-0.1 моль/кг и значении константы протонизации ферроцианид иона $2 \cdot 10^4$ [6] найдено, что кислотность буферного раствора должна характеризоваться значением $\text{pH} > 7$, что видно из рис.1, где представлены отклонения потенциала ферро-феррицианидного электрода (Δf), вызванные пренебрежением протонизации ферроцианид иона. При проведении измерений с хлорсеребряным электродом (V), компоненты буферной системы не должны образовывать малорастворимых соединений серебра. Совокупности требований отвечает боратный буферный раствор с концентрацией тетрабората натрия ~0.005 моль/кг, который обеспечивает необходимую буферную емкость и минимальную ионную силу растворов, в интервале концентрации ферро- и феррицианидов калия 0.00001-0.01 моль/кг.

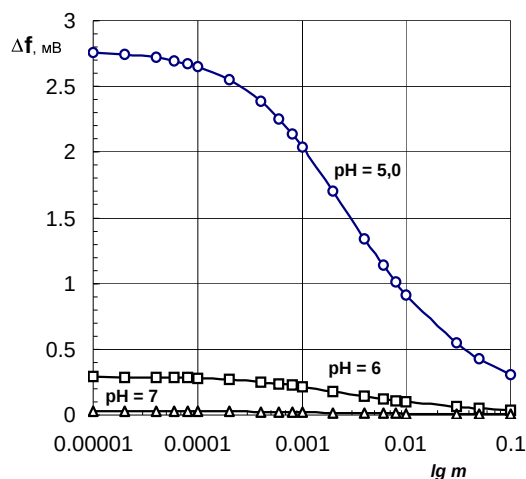
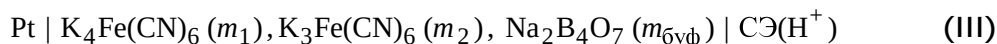


Рис.1. Погрешности потенциала редокс электрода в зависимости от pH буферного раствора.

Экспериментальная часть

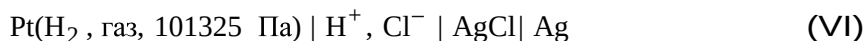
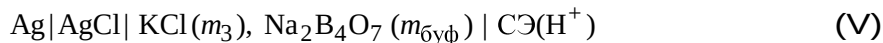
В настоящей работе измерения ЭДС проведены в цепи без переноса



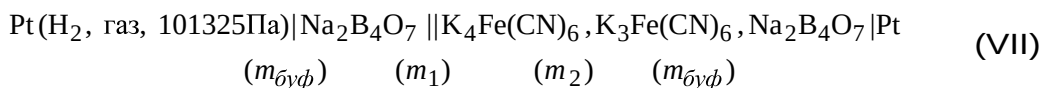
при различном соотношении $m_1 : m_2$, $m_{\text{буф}} = 0.005$ моль/кг. Стандартный потенциал редокс системы, соответствующей стандартной ЭДС цепи (I), рассчитан с использованием значений ЭДС гальванического элемента



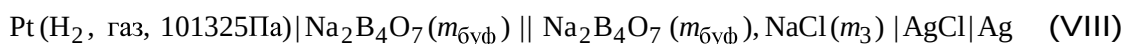
и посредством использования вторичного стандарта – хлорсеребряных электродов в гальваническом элементе



Для установления возможности использования цепей с переносом также проведены измерения ЭДС в низкоомных гальванических элементах с водородным электродом в качестве электрода сравнения



и



По обе стороны моста использованы одинаковые буферные растворы ($m_{\text{буф}}=0.005$ моль/ кг) с малыми добавками потенциалопределяющих компонентов.

Для проведения исследования использованы:

Ферроцианид калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и **феррицианид калия** $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ – марки х.ч. дважды перекристаллизованы из дважды перегнанной воды (максимальная температура раствора не превышала 55°C), высушены на воздухе до постоянной массы [9]. Ферроцианид калия хранился в эксикаторе над насыщенным раствором $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в темноте [2].

Тетраборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – марки х.ч. дважды перекристаллизован из дважды перегнанной воды, хранился в гигростате над насыщенным раствором хлорида натрия и сахарозы, находящейся в равновесии с твердой фазой [9]. Содержание воды контролировали по известной методике [10].

Хлорид натрия, NaCl – использован квалификации о.с.ч. без дополнительной очистки.

Нитрат аммония, NH_4NO_3 для приготовления электролитических мостов использован квалификации ч.д.а. без предварительной очистки.

Рабочие растворы готовились путем растворения навесок ферро- и феррицианида калия во взвешенном количестве буферного раствора на аналитических весах марки ВЛА-200 непосредственно перед проведением измерений. Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную воду, деаэрированную кипячением с быстрым охлаждением до комнатной температуры. Буферные растворы хранились в стеклянной посуде с пришлифованными пробками.

Хлорсеребряные электроды использовали термоэлектролитического типа, изготовленные по описанной методике [11,12]. Из десяти электродов для работы отобраны четыре электрода, потенциалы которых в 0.1 M растворе HCl различались между собой не более, чем на 0.02 мВ . Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода проверялся против водородного электрода в растворах хлористого водорода по методике, предложенной Бейтсом и Робинсоном [13].

Ферро-феррицианидный редокс электрод представлял собой прямоугольную платиновую пластину со сторонами $1 \times 1 \text{ см}$ на платиновой проволоке, впаянной в стеклянную трубку. Поверхность гладкой платины перед работой предварительно очищалась в кипящей 50% царской водке. Окончательная очистка поверхности электродов осуществлялась последовательной катодной и анодной поляризацией в 10% растворе серной кислоты при плотности тока $100\text{--}150 \text{ мА/ см}^2$. Электроды хранились в дистиллированной воде.

Стеклянные электроды использованы марки ЭСЛ-63-01. Электроды отобраны по критериям постоянства стандартного потенциала во времени и теоретической обратимости в интервале температур $278\text{--}333 \text{ К}$. Проверка обратимости производилась в цепи (IV), ЭДС которой при теоретической обратимости СЭ не зависит от pH среды.

Измерения в цепях без переноса (III,V) проводились в ячейке, в центральной части которой располагался стеклянный электрод, а по бокам 4 хлорсеребряных (или редокс) электрода. Сходимость ЭДС составляла $\sim 0.1 \text{ мВ}$. Для расчетов использовали среднеарифметические значения четырех измерений. Потенциал ферро-феррицианидного электрода устанавливался практически мгновенно; потенциалы редокс электродов между собой различались не более, чем на 0.02 мВ . Насыщение раствора азотом смещала ЭДС цепи (III) не более, чем на 0.05 мВ , что характеризует устойчивость системы по отношению к кислороду воздуха.

Измерения в цепях с переносом (VII, VIII) проводились одновременно против одного и того же электрода сравнения: $\text{Pt} (\text{H}_2, \text{газ}, 101325 \text{ Па}) \mid \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 (m_f=0.005 \text{ моль/ кг})$ в шести U-образных ячейках, содержащих растворы, различающихся соотношением ферро- и феррицианид ионов (хлорид ионов). В качестве жидкостного соединения использовали солевой мост (1.5% агар-агар), содержащий для элиминирования остаточного диффузионного потенциала 2.5 M раствор NH_4NO_3 .

Измерения ЭДС проводились в жидкостном термостате, температура в котором поддерживалась с точностью 0.05° по компенсационной схеме на потенциометре Р-37-1; в качестве нуль-инструмента использован pH-милливольтметр pH-121. При каждой температуре изучено 15-22 растворов с содержанием ферро- и феррицианид ионов в растворе $0.00005\text{--}0.01 \text{ моль/ кг}$, хлорид ионов $0.0002\text{--}0.1 \text{ моль/ кг}$.

Расчет стандартных электродных потенциалов

Цепи без переноса. Уравнение Нернста для ЭДС гальванического элемента (III)

$$E_{(III),i} = \varphi_{C\Xi}^{\circ} + \vartheta \cdot \lg a_{H^{+}} - \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} - \vartheta \cdot \lg \frac{a_{2,i}}{a_{1,i}}, \quad \text{где } \vartheta = \frac{\ln(10) \cdot RT}{F} \quad (1)$$

при условии исключения протонизации ферроцианид ионов и использовании расширенного уравнения Дебая-Хюккеля для описания коэффициентов активности ионов имеет вид

$$E_{(III),i} = \varphi_{C\Xi}^{\circ} + \vartheta \cdot \lg m_{H^{+}} - \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} - \vartheta \cdot \lg \frac{m_{2,i}}{m_{1,i}} + \vartheta \cdot \left(16 \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} - 9 \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} + \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} \right) + \vartheta \cdot \Delta b \cdot I_i. \quad (2)$$

Ионная сила раствора I_i определяется концентрациями всех компонентов системы

$$I_i = 10 \cdot m_{1,i} + 6 \cdot m_{2,i} + 2 \cdot m_{\text{буф}},$$

где индекс "i" указывает на переменное значение ионной силы раствора, создаваемой изучаемыми электролитами при постоянстве концентрации буферного компонента.

Функция $E_{(III),i}^{\circ}$ для экстраполяционного определения стандартной ЭДС цепи (III) $E_{(III)}^{\circ}$ имеет вид

$$E_{(III),i}^{\circ} = E_{(III),i} + \vartheta \cdot \lg \frac{m_{2,i}}{m_{1,i}} - 8 \cdot \vartheta \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} = (\varphi_{C\Xi}^{\circ} + \vartheta \cdot \lg m_{H^{+}} - \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ}) + \theta \cdot \Delta b \cdot I_i = E_{(III)}^{\circ} + \theta \cdot \Delta b \cdot I_i. \quad (3)$$

Значения $E_{(III)}^{\circ}$ при всех температурах найдены линейной экстраполяцией зависимости $E_{(III)}^{\circ} - I$ по методу наименьших квадратов при варьировании значения параметра a° в уравнении (3). Минимальная дисперсия аппроксимации наблюдалась при значении $a^{\circ} \approx 0.6$ нм, которое было принято единым для всех температур.

Аналогичным образом определены значения стандартных ЭДС цепи (V) $E_{(V)}^{\circ}$, измерения в которой проведены в том же буферном растворе, но с добавками хлорида натрия в интервале концентраций 0.0002-0.1 моль/кг. ЭДС цепи (V) выражается уравнением Нернста

$$E_{(V)} = (\varphi_{C\Xi}^{\circ} + \vartheta \cdot \lg m_{H^{+}} - \varphi_{Ag|AgCl|Cl^{-}}^{\circ}) + \vartheta \cdot \lg m_{3,i} - 2 \cdot \vartheta \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} + 2 \cdot \vartheta \cdot \Delta b \cdot I_i, \quad (4)$$

а экстраполяционная функция $E_{(V),i}^{\circ}$ имеет вид

$$E_{(V),i}^{\circ} = E_{(V)} - \vartheta \cdot \lg m_{3,i} + 2 \cdot \vartheta \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} = (\varphi_{C\Xi}^{\circ} + \vartheta \cdot \lg m_{H^{+}} - \varphi_{Ag|AgCl|Cl^{-}}^{\circ}) + 2 \cdot \vartheta \cdot \Delta b \cdot I_i = E_{(V)}^{\circ} + 2 \cdot \vartheta \cdot \Delta b \cdot I_i; \quad (5)$$

значение a° принято равным 0.35 нм.

Сочетание значений стандартных ЭДС цепей (VII) и (VIII) позволило исключить $\vartheta \cdot \lg m_{H^{+}}$ при нулевой ионной силе и определить стандартный потенциал ферро-феррицианидного электрода

$$\varphi_{Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}}^{\circ} = E_{(V)}^{\circ} - E_{(III)}^{\circ} + \varphi_{Ag|AgCl|Cl^{-}}^{\circ}. \quad (6)$$

Значения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода взяты из литературы [14]. Примеры экстраполяции на стандартное состояние при температуре 298 К представлены

на рис.2,3. Значения стандартных ЭДС цепей (III,V) и значения стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода при всех температурах приведены в таблице 1.

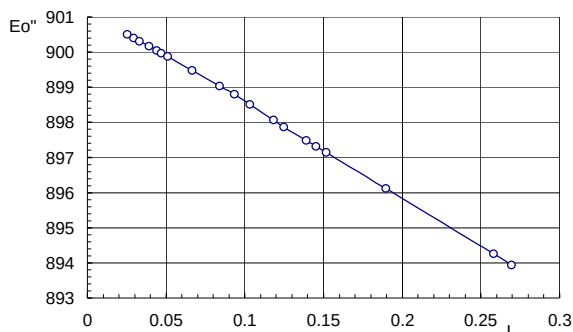


Рис.2. Зависимость экстраполяционной функции $E''_{(III)}$ от ионной силы раствора в цепи (III) при температуре 298.15 К.

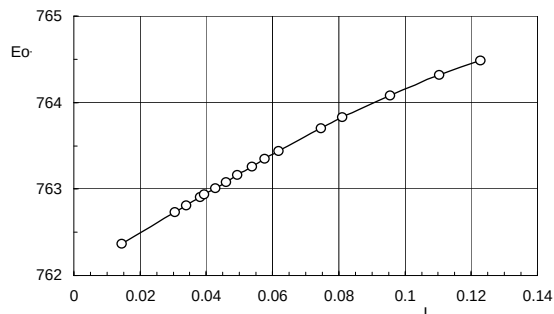


Рис.3. Зависимость экстраполяционной функции $E''_{(V)}$ от ионной силы раствора в цепи (V) при температуре 298.15 К.

Цепи с переносом. ЭДС гальванического элемента (VII) выражается уравнением Нернста

$$E_{(VII),i} = \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} - \varphi_{H_2/H^+}^* + 9 \cdot \lg \frac{a_{2,i}}{a_{1,i}} + \Delta_j \varphi, \quad (7)$$

в котором φ_{H_2/H^+}^* – потенциал водородного электрода сравнения, находящегося в той же буферной среде, что и редокс система. Электролитический мост с нитратом аммония высокой концентрации в этих условиях практически полностью элиминирует остаточный диффузионный потенциал $\Delta_j \varphi$.

Экстраполяционная функция имеет вид

$$\begin{aligned} E''_{(VII),i} &= E_{(VII),i} - 9 \cdot \lg \frac{m_{2,i}}{m_{1,i}} + 7 \cdot 9 \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} = \\ &= \varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^{\circ} + \theta \cdot \Delta b \cdot I_i - \varphi_{H_2/H^+}^* = E_{(VII)}^{\circ} + 9 \cdot \Delta b \cdot I_i \end{aligned} \quad (8)$$

Аналогичным образом определялись значения стандартных ЭДС цепи (VIII), измерения в которой проведены в том же буферном растворе, но с добавками хлорида натрия в интервале концентраций 0.0002-0.08 моль/кг и хлорсеребряным электродом. ЭДС цепи (VIII) выражается уравнением Нернста

$$E_{(VIII)} = \varphi_{Ag|AgCl|Cl^-}^{\circ} - 9 \cdot \lg m_{3,i} + 9 \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} - 9 \cdot b' \cdot I_i - \varphi_{H_2/H^+}^*, \quad (9)$$

где φ_{H_2/H^+}^* – потенциал электрода сравнения. Функция $E''_{(VIII),i}$ для экстраполяции на стандартное состояние имеет вид

$$\begin{aligned} E''_{(VIII),i} &= E_{(VIII)} + 9 \cdot \lg m_{3,i} - 9 \cdot \frac{A\sqrt{I_i}}{1 + Ba^{\circ}\sqrt{I_i}} = \varphi_{Ag|AgCl|Cl^-}^{\circ} - 9 \cdot b' \cdot I_i - \varphi_{H_2/H^+}^* = \\ &= E_{(VIII)}^{\circ} - 9 \cdot b' \cdot I_i \end{aligned} \quad (10)$$

Сочетание значений стандартных ЭДС цепей (VII) и (VIII) позволило исключить φ_{H_2/H^+}^* и определить стандартный потенциал ферро-феррицианидного электрода

$$\varphi_{Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}}^{\circ} = \varphi_{Ag|AgCl|Cl^-}^{\circ} + E_{(VII)}^{\circ} - E_{(VIII)}^{\circ}. \quad (11)$$

Значения стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода $\Phi_{Ox/Red}^\circ$ при всех температурах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Стандартные ЭДС гальванических элементов (III), (IV) и стандартные потенциалы ферро-феррицианидного электрода $\Phi_{Ox/Red}^\circ$ при различных температурах

T, K	$E_{(III)}^\circ, мВ$	$E_{(V)}^\circ, мВ$	$\Phi_{Ag AgCl Cl^-}^\circ, мВ [14]^*$	$\Phi_{Ox/Red}^\circ, мВ$ (цепи без переноса)	$-\left(\frac{dE^0}{dT}\right)_P, мВ \cdot K^{-1} **$	$\Phi_{Ox/Red}^\circ, мВ$ (цепи с переносом)
278.15	919.5±0.2	741.0±0.1	234.13	412.6±0.3	-2.46	412.5±0.6
283.15	915.3±0.2	746.5±0.1	231.42	400.2±0.3	-2.51	400.3±0.4
288.15	910.8±0.1	751.9±0.1	228.57	387.5±0.2	-2.56	387.6±0.3
298.15	901.1±0.1	762.0±0.1	222.34	361.4±0.2	-2.66	361.5±0.3
308.15	889.8±0.2	771.4±0.1	215.65	334.1±0.3	-2.77	334.2±0.3
318.15	877.7±0.2	779.9±0.1	208.35	306.1±0.3	-2.87	306.0±0.4
323.15	870.5±0.1	783.4±0.1	204.49	291.6±0.2	-2.92	291.4±0.3
328.15	862.5±0.2	786.2±0.1	200.56	276.9±0.3	-2.97	276.7±0.5
333.15	853.2±0.3	787.9±0.2	196.49	261.8±0.5	-3.02	261.9±0.6

* ±0.02-0.05 мВ. ** ± 0.01-0.06 мВ·K⁻¹

Зависимость стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода от температуры аппроксимирована степенным рядом вида

$$\Phi_{Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}}^\circ = a + b(T - 298) + c(T - 298)^2, \quad (12)$$

коэффициенты которого, рассчитанные по МНК, равны

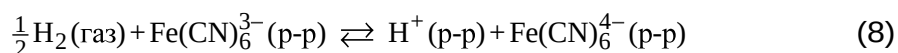
$$a = 361.37 \pm 0.14; \quad b = -2.664 \pm 0.012; \quad c = -0.00511 \pm 0.00017.$$

Среднеквадратичное отклонение $S = 0.066$, коэффициент корреляции $r = 0.99999$.

Обсуждение результатов

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, значения стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода, рассчитанные по измерениям в цепях без переноса и с переносом, практически совпадают, что позволяет при соблюдении условий эксперимента использовать для оценки стандартного потенциала и цепи с переносом. Дальнейшие термодинамические расчеты основаны на данных измерений в цепях без переноса.

Значение стандартного потенциала ферро-феррицианидного электрода, найденное в настоящей работе при 298 К, равно 0.3614 В, что находится в согласии с имеющимися в литературе данными [2-4], но наиболее близко к данным Маррея и Рока [4] – 0.361 В, полученным в цепи без переноса. Данная электрохимическая система характеризуется большими температурными коэффициентами ЭДС, что определяется участием в суммарной электродной реакции



многозарядных ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$.

Стандартный потенциал ферро-феррицианидного электрода определяется изменением стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G_T^\circ = -F \cdot E_{(I),T}^\circ, \quad (9)$$

а температурный коэффициент стандартного электродного потенциала $(\partial E_1^\circ / \partial T)_p$ – изменением энтропии $\Delta_r S_T^\circ$ реакции (8)

$$\Delta_r S_T^\circ = F \left(\frac{\partial E_{(I),T}^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

Тепловой эффект электродной реакции $\Delta_r H_T^\circ$, согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца, определяется уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r G_T^\circ + T \cdot \Delta_r S_T^\circ. \quad (11)$$

Термодинамические характеристики электродной реакции сведены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические характеристики электродной реакции (8)

T, K	$-\Delta_r S_T^\circ, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta_r G_T^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta_r H_T^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\delta S_{i,T}^\circ (p-p), \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
278.15	237	39.81	105.8	-172.5
283.15	242	38.61	107.2	-177.3
288.15	247	37.39	108.6	-182.0
298.15	257	34.87	111.5	-191.7
308.15	267	32.24	114.5	-201.4
318.15	277	29.54	117.6	-211.0
323.15	282	28.14	119.2	-215.9
328.15	287	26.72	120.8	-220.7
333.15	292	25.26	122.4	-225.5

Основной вклад в температурные изменения энтропии реакции вносят энтропии гидратации ионов $\Delta_h S_{i,T}^\circ$. Так,

$$\Delta_r S_T^\circ = \delta S_{i,T}^\circ (p-p) + S_T^\circ (H^+, p-p) - \frac{1}{2} \cdot S_T^\circ (H_2, газ), \quad (12)$$

$$\delta S_{i,T}^\circ (p-p) = S_T^\circ (Fe(CN)_6^{4-}, p-p) - S_T^\circ (Fe(CN)_6^{3-}, p-p)$$

Энтропии гидратации ионов $\Delta_h S_{i,T}^\circ$ определяются разностью энтропий в стандартном растворе $S_{i,T}^\circ (p-p)$ и газовой фазе $S_{i,T}^\circ (газ)$

$$\Delta_h S_{i,T}^\circ = S_{i,T}^\circ (p-p) - S_{i,T}^\circ (газ). \quad (13)$$

Для энтропии реакции имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ = & S_T^\circ (Fe(CN)_6^{4-}, газ) - S_T^\circ (Fe(CN)_6^{3-}, газ) + \\ & + S_T^\circ (H^+, p-p) - \frac{1}{2} \cdot S_T^\circ (H_2, газ) + \delta \Delta_h S_T^\circ, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\delta \Delta_h S_T^\circ$ – разность энтропий гидратации ферро- и феррицианид ионов

$$\delta \Delta_h S_T^\circ = \Delta_h S_T^\circ (Fe(CN)_6^{4-}) - \Delta_h S_T^\circ (Fe(CN)_6^{3-}). \quad (15)$$

В соответствии с теорией гидратации Борна, для z зарядного иона радиуса r_i энтропии гидратации могут быть записаны выражением

$$\Delta_h S_{i,T}^\circ = \frac{z^2 e^2 N_A}{4\pi \epsilon_0 r_i} \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) + S^*, \quad (16)$$

где все обозначения имеют общепринятый смысл, а S^* определяет вклад взаимодействий неэлектростатического характера. Наибольший вклад в температурные изменения энтропии реакции вносят $\delta \Delta_h S_T^\circ$, которые представляются уравнением

$$\Delta_h S_T^\circ = \frac{e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \cdot \left[\frac{16}{r_{Fe(CN)_6^{4-}}} - \frac{9}{r_{Fe(CN)_6^{3-}}} \right] - S^*(T) \sim \frac{7e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) - S^*(T) \quad (17)$$

Сходство пространственного строения и полная идентичность химического состава ионов позволяет предположить, что разность термодинамических характеристик их гидратации определяется только различиями в проявлении дальнедействующих сил, носящими электростатический характер. Радиусы ферро- и феррицианид ионов достаточно близки между собой ($r_{Fe(CN)_6^{4-}} = 0.450$ нм и $r_{Fe(CN)_6^{3-}} = 0.440$ нм соответственно [16,17]). В предположении равенства размеров ферро- и феррицианид ионов $r_{Fe(CN)_6^{4-}} = r_{Fe(CN)_6^{3-}} = \bar{r}$, изотермическая разность энтропий гидратации (17) выражается уравнением

$$\Delta_h S_T^\circ = \frac{7e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 \bar{r}} \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) = 7 \cdot K_\epsilon. \quad (18)$$

Исходя из принятого соглашения для водных растворов, $S_T^\circ(H^+, p-p) = 0.00$, и воспользовавшись литературными данными для энтропии ферро- и феррицианид ионов в газовой фазе при температуре 298 К ($S_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{4-}, газ) = 469.8$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и $S_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{3-}, газ) = 482.5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [15], мы рассчитали разность энтропий гидратации этих ионов: $\Delta_h S_T^\circ = -179.1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В соответствии с различием зарядных чисел ионов оценены энтропии гидратации индивидуальных ферроцианид и феррицианид ионов

$$\Delta_h S_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{4-}) = 16 \cdot \Delta_h S_T^\circ / 7 = -409 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta_h S_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{3-}) = 9 \cdot \Delta_h S_T^\circ / 7 = -230 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Рассчитанные нами значения несколько отличаются от литературных данных [15], однако это связано только с расхождением исходных экспериментальных данных. Согласно данным Маркуса [18], температурный коэффициент должен быть равен -2.49 мВ/ К, что находится в противоречии со всеми имеющимися экспериментальными данными. Зарядные соотношения в энтропиях гидратации выдерживаются в пределах погрешности опыта. Гипотеза об исключительно зарядном различии термодинамических функций ферро- и феррицианид ионов находит свое подтверждение и по результатам теоретических расчетов свободных энергий гидратации, проведенных методом **B3LYP** с использованием модели **PCM** [19]. Индивидуальные свободные энергии гидратации ферро- и феррицианид ионов относительно их разности находятся в пределах погрешности эксперимента в соответствии с их зарядными числами. Так, по данным работы [19] оценка $\Delta_h G_{298}^\circ = -1169$ кДж/ моль, а

$$\Delta_h G_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{4-}) = 16 \cdot \Delta_h G_{298}^\circ / T = -2672 \text{ кДж/ моль}$$

и

$$\Delta_h G_{298}^\circ(Fe(CN)_6^{3-}) = 9 \cdot \Delta_h G_{298}^\circ / T = -1503 \text{ кДж/ моль}.$$

Это достаточно близко к приведенным в работе [19] значениям электростатического вклада: -2660 кДж/ моль и -1492 кДж/ моль для ферро- и феррицианид ионов соответственно. Учитывая, что в теоретических расчетах авторы [19] приняли для ионов одинаковое значение эффективного радиуса 0.41 нм, погрешность деления составила менее 0.4% .

Таким образом, термодинамические характеристики гидратации ферро- и феррицианид ионов с точностью до некоторой величины, характеризующей вклад взаимодействий неэлектростатического ("химического", "ковалентного") характера, различаются только по зарядному признаку, в полном согласии с электростатическими представлениями о природе сольватации ионов.

Литература

1. Hanania G.I.H., Irvine D.H., Eaton W., George P. J. Phys. Chem. 1967. V.71. No.7. P.2022-2030.
2. Kolthoff I.M., Tomsieek W.J. J. Phys. Chem. 1935. V.39. No.7. P.945-953.
3. Rock P.A. J. Chem. Phys. 1966. V.70. No.2. P.576-580.
4. Murray R.C.Jr., Rock P.A. Electrochim. Acta. 1968. V.13. P.969-975.
5. Lin J., Breck W.G. Canadian J.Chem. 1965. V.43. P.766-771.
6. Jordan J, Ewing G. J. Inorg. Chem. 1962 V.1. P.587-594.
7. Рубцов В.И. Электрохимия, 1985. Т.21. №7. С.906-911.
8. Рубцов В.В., Александров В.В. Журн. физич. химии. 1977. Т.51. №4. С.972-974.
9. Карякин Ю.В., Ангелов Н.Н. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.
10. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред Г.Брауэра. М.: Мир. 1985. Т.3. 1056 с.
11. Ives D.J.G., Janz G.J. Reference Electrodes. 1961. Academic Press. N.Y., London. P.179-230.
12. Taniguchi H., Janz G. J. Electrochem. Soc. 1957. V.107. No.2. P.123-127.
13. Bates R.G., Robinson R.A. J. Res. NBS. 1980. V.9. No.7. P.455-456.
14. Bates R.G., Bower V.E. J. Res. NBS. 1954. V.53. No.5. P.283-290.
15. Marcus Y., Loewenschuss A. Ann. Rep. Prog. Chem. 1984. V.81. P.81-135.
16. Abraham M.H., Marcus Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V.82. P.3255-3274.
17. Becke A.D. J. Chem. Phys. 1992. V.98. P.1372-1376.
18. Marcus Y. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V.82. P.233-242.
19. Цирлина Г.А., Титова Н.В., Назмутдинов Р.Р., Петрий О.А. Электрохимия. 2001. Т.37. №1. С.15-21.

Поступила в редакцию 4 октября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). V.I.Rubtsov, T.A.Nepokupnaya, L.E.Digavtsova. Standard potentials and thermodynamics of ferro-ferricyanide electrode in water solutions at temperature interval 278.15-333.15 K.

The standard potentials of ferro- ferricyanide electrode in water solutions at 278.15 – 333.15 K have been determined using glass electrode (GI) in the cell without liquid junction $GI(H^+) | Na_2B_4O_7, K_4[Fe(CN)_6], K_3[Fe(CN)_6] | Pt$ and the cell with liquid junction $Pt(H_2, g, 101325 Pa) | Na_2B_4O_7 || K_3[Fe(CN)_6], K_4[Fe(CN)_6], Na_2B_4O_7 | Pt$. The measurements were made in concentration interval $2 \cdot 10^{-5}$ –0.1 mole/ kg in borax buffer solutions to prevent the protonization of ferro- and ferricyanide ions. The thermodynamic functions of electrode reaction ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$) and differences of entropies of hydration of ferro- and ferricyanide ions were calculated from the temperature dependence of standard electrode potentials. It was shown that the entropies of hydration of ferro- and ferricyanide ions differ only according to their charge numbers. In the studied temperature interval, the entropies of individual ferro- and ferricyanide ion were estimated.