
Электрохимия

(лекции, #3)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии**

ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ион-дипольное взаимодействие позволяет физически объяснить образование и устойчивость растворов электролитов. Однако для количественного описания свойств этих растворов необходимо учитывать также ион-ионное взаимодействие.

В разбавленных растворах, когда ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, их взаимодействие в основном является электростатическим. По мере сближения ионов при увеличении концентрации раствора начинается перекрывание сольватных оболочек отдельных ионов и электростатическое взаимодействие ионов осложняется ион-дипольным взаимодействием. Иногда при сближении катионов и анионов происходит ассоциация, при которой силы взаимодействия между ионами уже нельзя считать чисто электростатическими. Еще более сильное неэлектростатическое взаимодействие возникает при образовании в растворе электролита комплексных ионов и недиссоциированных молекул.

ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Термодинамическое описание

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций ионов c_i – активности ионов a_i .

Предполагается, что все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений.

Все виды взаимодействий (за исключением изменения состава раствора) без учета их физической природы сводятся к отклонению активностей от соответствующих концентраций.

Химические потенциалы и активности

Химический потенциал соли (кислоты, основания) μ_s – это изменение свободной энергии G системы при добавлении 1 моль соли (кислоты, основания)

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \left(\frac{a_s}{a_s^0} \right)$$

a_s – активность соли, μ_s^0 – стандартное значение химического потенциала при $a_s = a_s^0$. Активность измеряют в тех же единицах, что и концентрацию. Обычно принимают $a_s^0 = 1$, тогда

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

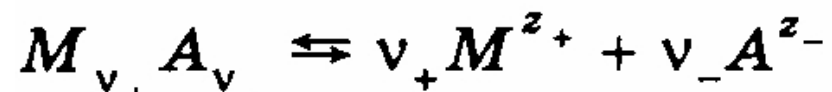
Аналогичные формулы записывают и для отдельных ионов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_i^0} \right) \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Очевидно, что химические потенциалы μ_s и μ_i связаны друг с другом.

Экспериментально измерить активность иона a_i невозможно, поскольку нельзя добавить в раствор ионы только одного сорта с сохранением электронейтральности системы. Экспериментально можно измерить активность вещества (соли).

Связь активностей соли и отдельных ионов вытекает из общего условия электронейтральности раствора: число катионов должно быть точно равно числу анионов. Например, если электролит диссоциирует по уравнению



то для химпотенциала раствора

$$\mu_s = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

В том числе для стандартного состояния раствора

$$\mu_s^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$$

следовательно

$$RT \ln a_s = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-$$

или

$$a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

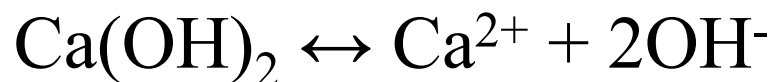
Уравнение диссоциации эквивалентно строгому равенству

$$\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$$

- Часто вместо активности соли или активности иона используется понятие средней (или среднеионной) активности:

- $$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_s} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} \quad \text{где} \quad v = v_+ + v_-$$

- Например,



$$v_+ = 1; \quad v_- = 2; \quad v = 1 + 2 = 3$$

$$\mu_{\text{Ca(OH)}_2} = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{Ca(OH)}_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{OH}^-}^2$$

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{\text{Ca}} a_{\text{OH}}^2}$$

Активности a_i и коэффициенты активности γ_i, f_i, f_i^N

Активность иона записывают как произведение его концентрации на коэффициент активности. Это произведение может быть выражено тремя способами, используя 3 шкалы концентраций:

моляльная шкала (моляльность m – моль/1 кг растворителя)

$$a_i(m) = \gamma_i m_i$$

молярная шкала (молярность c – моль/л)

$$a_i(c) = f_i c_i$$

мольные доли (N – отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей раствора)

$$a_i(N) = f_i^N N_i$$

В общем случае концентрации, активности и коэффициенты активности в разных шкалах не совпадают. Но химический потенциал μ_i должен быть одинаков во всех шкалах.

Моляльная концентрация предпочтительна, поскольку m не зависит от температуры

$$a_+(m) = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m \quad \text{и} \quad a_-(m) = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m$$

$$a_s(m) = L^\nu \gamma_\pm^\nu m^\nu$$

$$a_\pm(m) = L \gamma_\pm m$$

Средний коэффициент активности равен $\gamma_\pm = \sqrt[\nu]{\gamma_+^\nu + \gamma_-^\nu}$

Коэффициент симметрии электролита $L = \sqrt[\nu]{\nu_+^\nu + \nu_-^\nu}$

зависит от его валентного типа в соответствии с таблицей

Тип электролита	1-1 2-2 3-3	1-2 2-1	3-1 1-3	4-1 1-4	3-2 2-3
L	1	$\sqrt[3]{4} \approx 1,587$	$\sqrt[4]{27} \approx 2,280$	$\sqrt[5]{256} \approx 3,031$	$\sqrt[5]{108} \approx 2,551$

Примеры

- LiCl: $L = 1$
- CaS: $L = 1$
- AlPO_4 : $L = 1$
- K_2SO_4 : $L = 1,587$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$: $L = 1,587$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $L = 2,280$
- AlCl_3 : $L = 2,280$
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: $L = 3,031$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: $L = 2,551$

Также часто используется молярная концентрация, которая зависит от температуры

$$a_{\pm}(c) = L^{\nu} f_{\pm}^{\nu} c^{\nu} \quad a_{\pm}(c) = L f_{\pm} c \quad f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{\rho_0 m}{c}$$

Из определения c и m следует формула

$$\frac{c}{m} = \frac{\rho}{1 + 0,001 m M_s}$$

где ρ – плотность раствора, ρ_0 – плотность растворителя, M_s – молярная масса электролита.

Поэтому $a_{\pm}(c) = \rho_0 a_{\pm}(m)$

а молярность и моляльность совпадают в разбавленном ВОДНОМ растворе при 25°C, для которого $\rho \approx 1$ г/мл, т.е.

$$a_{\pm}(c) \approx a_{\pm}(m)$$

Методы определения активности и коэффициентов активности:

- ✓ по давлению пара над раствором;
- ✓ криоскопическими или эбуллиоскопическими измерениями;
- ✓ по разности потенциалов (напряжению) электрохимической цепи.

Активности и коэффициенты активности, полученные различными способами, совпадают в пределах точности эксперимента. Это доказывает правильность и самосогласованность термодинамического метода.

Электролит	Коэффициент активности при различных моляльностях		
	$m = 0,1$	$m = 0,5$	$m = 1,0$
HCl	0,796	0,757	0,809
HBr	0,805	0,789	0,871
HClO ₄	0,803	0,769	0,823

Однако причины отличия активности от концентрации остаются неизвестными. Термодинамический подход не объясняет величин коэффициентов активности и их зависимости от природы и концентрации электролита.

*Типичные зависимости
логарифма
коэффициента активности
от концентрации
электролита (LiCl)
и неэлектролита (сахар)*

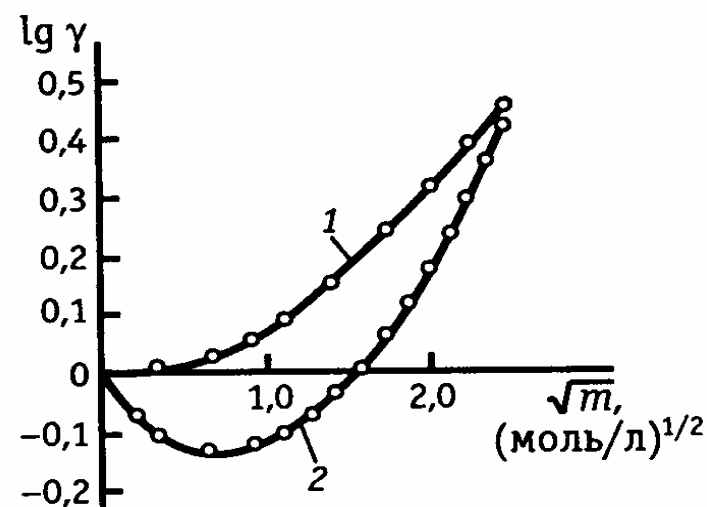


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (1) и хлорида лития (2) от их концентрации в водном растворе

Стандартное состояние раствора

В стандартном состоянии раствора одновременно все активности равны 1 ($a^0 = 1$) и все коэффициенты активности равны 1 ($\gamma = f = f^N = 1$).

Это гипотетический концентрированный раствор с идеальными свойствами (полное отсутствие ион-ионного взаимодействия при $a = 1$).

Теория сильных электролитов

(авторы Петер Дебай и Эрих Хюккель, 1923 г.)

(теория Дебая-Хюккеля)

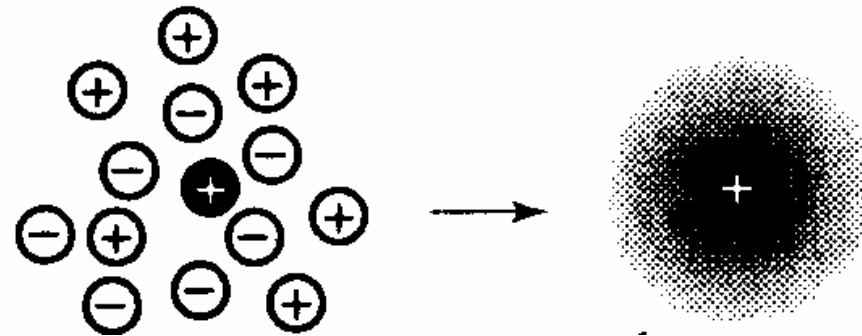
Основные положения:

- 1) Электролит всегда полностью диссоциирован ($\alpha = 1$).
- 2) Растворитель – это континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ .
- 3) Ионы участвуют ТОЛЬКО в 2 процессах: хаотическом тепловом движении и электростатическом (кулоновском) взаимодействии друг с другом. Никакие другие процессы и взаимодействия не учитываются. Это возможно в достаточно разбавленных растворах, близких по свойствам к идеальным.
- 4) Ионы энергетически распределены в растворе согласно закону Больцмана.

Теория Дебая-Хюккеля.

Математический подход.

- 1) ЛЮБОЙ ион может быть выбран в качестве ЦЕНТРАЛЬНОГО иона. Окружающие ионы образуют ИОННУЮ АТМОСФЕРУ.



- 2) Предполагается, что из-за теплового движения дискретные заряды ионов размазываются, и получается непрерывная и стационарная (не меняющаяся во времени) картина. Это позволяет использовать континуальное (непрерывное) уравнение Пуассона – фундаментальное уравнение электростатики, связывающее электрический потенциал и плотность заряда

$$\Delta^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon},$$

Теория Дебая-Хюккеля. Математический подход.

Вследствие сферической симметрии ионной атмосферы необходимо использовать не прямоугольные, а полярные координаты. В них уравнение Пуассона имеет вид (ρ – объемная плотность заряда, φ – электрический потенциал, r – расстояние от центрального иона):

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = - \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

- 3) Стационарная картина представляет собой облако, окружающее центральный ион $z_i e_0$, их заряды равны и противоположны по знаку.
- 4) В разбавленном растворе ионы далеки друг от друга, и энергия электрического взаимодействия значительно меньше тепловой энергии, так что $|z_i e_0 \varphi| \ll kT$.

Теория Дебая-Хюккеля. Математический подход.

- 5) Ионы имеют точечные размеры и могут сближаться неограниченно (т.н. первое приближение теории Дебая-Хюккеля).
- 6) В каждой точке пространства в пределах ионной атмосферы локальная концентрация каждого сорта ионов n_i отличаются от его равновесной объемной концентрации n_{i0} . Это и определяет величину объемного заряда в этой точке $\rho = \sum(n_i z_i e_0)$.

Локальные концентрации n_i связаны с объемными n_{i0} уравнением Больцмана $n_i = n_{i0} \exp(-W/kT)$, где W — работа, которую нужно затратить против усредненных по времени электрических и других сил, чтобы вызвать изменение концентрации этого иона по сравнению с n_{i0} . В модели Дебая — Хюккеля учитывают только кулоновские силы, а потому $W = z_i e_0 \phi$. Следовательно,

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \phi}{kT}\right);$$

Теория Дебая-Хюккеля. Результат.

При этих допущениях объемная плотность заряда примерно равна

$$\rho \approx - \left[\frac{e_0^2}{kT} \sum (n_{i0} z_i^2) \right] \varphi$$

После её подстановки уравнение Пуассона принимает окончательный вид

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \kappa^2 \varphi, \quad \text{где} \quad \kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)}$$

Таким образом, в итоговое уравнение кроме координаты r и потенциала φ входит только одна величина – «каппа», которая определяется сортом растворителя (через ϵ), типом электролита и его концентрацией через сумму $\sum (n_{i0} z_i^2)$.

Теория Дебая-Хюккеля. Результат.

Это обыкновенное дифференциальное уравнение, которое может быть решено стандартными математическими методами. Например, введением новой переменной $y = \varphi r$ оно приводится к виду

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \kappa^2 y$$

для которого известно общее решение

$$y = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{\kappa r},$$

т. е.

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r}.$$

причем по физическому смыслу $A_2 = 0$, т.к. при

$$(r \rightarrow \infty) \varphi \rightarrow 0$$

Теория Дебая-Хюккеля. Результат.

Определяя из граничных условий постоянную интегрирования A_1

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$$

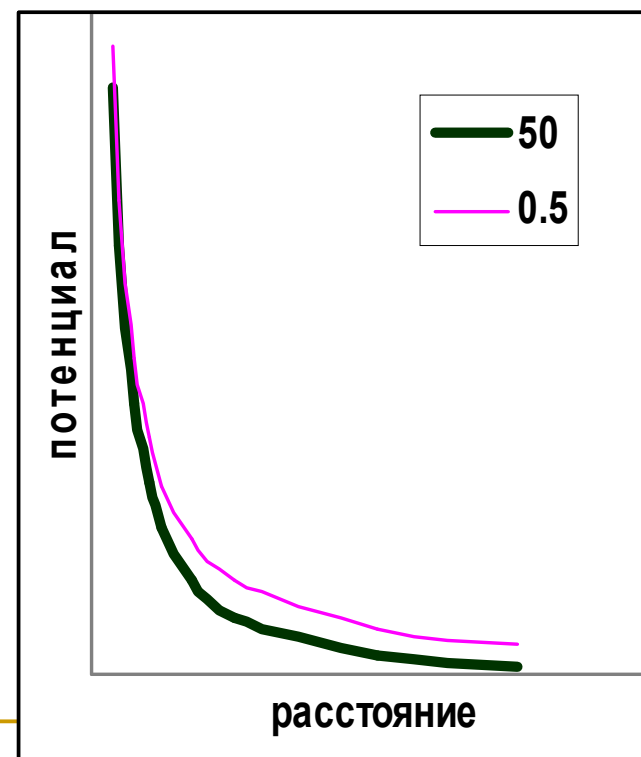
получаем итоговое решение, описывающее распределение электрического потенциала в ионной атмосфере:

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}$$

Однако проверить справедливость этой формулы фактически невозможно.

Экспериментально можно определить только коэффициент активности, являющийся энергетическим параметром.

Для этого необходимо вычислить изменение внутренней энергии раствора за счет ион-ионного взаимодействия.



Теория Дебая-Хюккеля. Результат.

Изменение энергии одного центрального иона за счет его взаимодействия с ионной атмосферой равно

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}$$

Эта формула совпадает с формулой энергии электростатического взаимодействия двух зарядов по закону Кулона. Такое же ΔU даст заряженная сфера с зарядом $-z_i e_0$ на расстоянии $1/\kappa$ от центрального иона или один-единственный ион с зарядом $-z_i e_0$ на расстоянии $1/\kappa$ от центрального иона.



Поэтому параметр $1/\kappa$, называемый *дебаевской длиной*, называется также *радиусом ионной атмосферы*. Размещение одного иона с противоположным знаком на этом расстоянии эквивалентно действию всей ионной атмосферы.