
Электрохимия

(лекции, #5)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

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

Применение теории Дебая—Хюккеля к слабым электролитам

Ион-ионное взаимодействие необходимо учитывать также и для растворов слабых электролитов, заменяя концентрации активностями. Поэтому для слабого электролита СА, обратимо диссоциирующего по уравнению $СА \leftrightarrow С^+ + А^-$, закон действующих масс следует записать в виде:

$$K_{\tau} = \frac{a_{С^+} a_{А^-}}{a_{СА}}$$

где K_{τ} — **термодинамическая** константа диссоциации (в отличие от **кажущейся** константы диссоциации K , выраженной через концентрации).

Так как $a_{С^+} = c_{С^+} f_{+}$, $a_{А^-} = c_{А^-} f_{-}$ и $a_{СА} = c_{СА} f_{СА}$, то

$$K_{\tau} = \frac{c_{С^+} f_{+} c_{А^-} f_{-}}{c_{СА} f_{СА}} = K \frac{f_{+} f_{-}}{f_{СА}}$$

Согласно теории ДХ, отличие активности от концентрации обусловлено **ТОЛЬКО** кулоновским взаимодействием. Поэтому для незаряженных частиц СА коэффициент активности $f_{СА} = 1$. Следовательно,

$$K_{\tau} = K f_{+} f_{-} = K f_{\pm}^2 \quad \text{или} \quad pK_{\tau} = pK - 2 \lg f_{\pm}$$

Применение теории Дебая—Хюккеля к слабым электролитам

- Так как степень диссоциации электролита CA равна α , то ионная сила раствора равна

$$J = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} (\alpha c + \alpha c) = \alpha c.$$

- Поэтому в достаточно разбавленных растворах, к которым, собственно, и применима теория ДХ,

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \sqrt{\alpha c}.$$

или

$$pK = pK_T - \sqrt{\alpha c},$$

т. е. K и pK строго говоря не являются константами, а зависят от концентрации слабого электролита. Экспериментальные данные в разбавленных водных растворах подтверждают эти формулы.

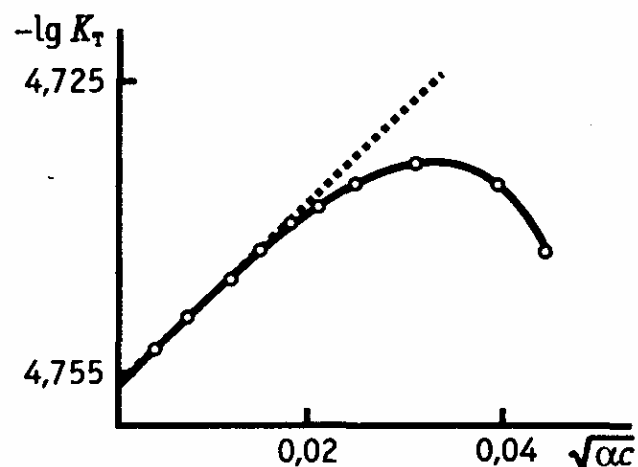


Рис. 3.5. Зависимость константы диссоциации уксусной кислоты от концентрации

Применение теории Дебая—Хюккеля к слабым электролитам и смешанным растворам электролитов

- Подстановка активностей вместо концентрации необходима также при записи выражений для ионного произведения воды, рН, произведения растворимости L_s , констант ассоциации комплексных соединений и констант диссоциации амфолитов.
 - Практические растворы всегда содержат смеси нескольких электролитов, т. е. всегда более двух видов ионов. Проблема расчета (предсказания) коэффициентов активности в таких системах еще не получила оптимального решения.
-

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Все рассмотренные выше явления относятся к *равновесным* условиям (равновесное состояние – термодинамические функции не меняются во времени).

Равновесие в растворах электролитов всегда *динамическое*.

Неравновесные явления возникают, если

- концентрация (точнее, активность) компонента различна в разных частях раствора – возникает **поток диффузии** (*diffusio* – растекание);
 - раствор находится в электрическом поле – возникает **поток миграции**;
 - меняется химический состав раствора, так что становится возможна химическая реакция.
-

Законы диффузии (законы Фика)

Поток диффузии – направленное движение частиц в сторону уменьшения их концентрации. Поток диффузии возникает за счет большего числа перескоков частиц в прямом направлении по сравнению с обратным.

Первый закон А. Фика (1855 г.) выражает экспериментально наблюдаемую пропорциональность между градиентом концентрации i -ых частиц и соответствующим потоком диффузии j_d

$$j_d = -D_i \text{grad } c_i$$

Градиент: $\text{grad} = \nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$

Размерности величин:

поток $[j_d] = \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

коэффициент диффузии $[D] = \text{м}^2/\text{с}$

концентрация $[c] = \text{моль}/\text{м}^3$

градиент $[\text{grad } c] = \text{моль}/\text{м}^4$

Законы диффузии (законы Фика)

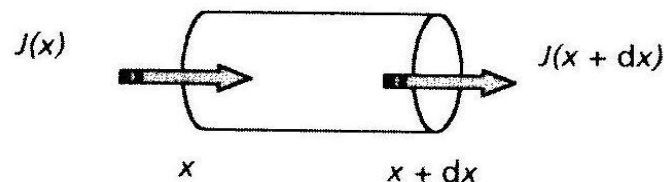
Для одномерной (линейной, плоской) диффузии $\text{grad } c_i = \frac{\partial c_i}{\partial x}$
где направление x всегда совпадает с направлением
диффузии, т.е.

$$j_{\partial} = -D_t \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

Второй закон Фика вытекает из первого закона при учете
материального баланса (при учете закона сохранения
вещества):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

Доказательство 2 закона Фика



Представление входящего и выходящего потоков для элементарного цилиндра длиной dx

Рассмотрим элементарный цилиндр, расположенный вдоль оси Ox

Изменение количества вещества в цилиндре за время dt равно разности между выходящим (считаемся отрицательным) и входящим (считаемся положительным) потоками, умноженной на площадь сечения цилиндра и на время, т. е.:

$$Adt [J(x, t) - J(x + dx, t)].$$

С другой стороны, это изменение равно объему, умноженному на изменение концентрации, т. е. $A dx dC$. Таким образом, получаем:

$$\frac{[J(x, t) - J(x + dx, t)]}{dx} = \frac{\partial C}{\partial t},$$

т. е. $-\partial J / \partial x = \partial C / \partial t$.

Подстановкой в первый закон Фика получаем:

$$\boxed{\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2.}$$

Это уравнение, в которое входят только концентрации, называется *вторым законом Фика*. Оно является основным уравнением для всех электрохимических задач, связанных с массопереносом в отсутствие перемешивания.

оно представляет собой одномерную версию более общего уравнения, называемого законом сохранения:

$$\partial C / \partial t = -\text{div} \vec{J}.$$

Коэффициент диффузии D

В статистической термодинамике выводится следующая формула, подобная закону Фика

$$j_d = -k_d c_i \text{grad } \mu_i,$$

где k_d — константа пропорциональности, которую можно выразить через среднюю длину перескоков иона l и необходимую для этих перескоков энергию активации ΔG^\ddagger как

$$k_d = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

(здесь h — постоянная Планка; N_A — число Авогадро).

Сравнивая с формулой первого закона Фика, получаем термодинамическое выражение для D

$$D_i = k_d RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

Согласно этой формуле, коэффициент диффузии должен резко возрастать с температурой по закону $T \cdot \exp(-A/T)$. Измерения подтверждают это.

Коэффициент диффузии должен зависеть от концентрации через слагаемое $\frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}$

Если определить это слагаемое из предельного закона ДХ, то получится выражение для концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии соли (кислоты, основания) в разбавленных растворах

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{эфф}}^0 - \frac{2,3hD_{\text{эфф}}^0}{2} \sqrt{c}$$

Здесь h – параметр уравнений ДХ, $D_{\text{эфф}} = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+D_-}{z_+D_+ + |z_-|D_-}$

Законы миграции

$$j_{\mathbf{M}} = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{ grad } \varphi,$$

где $X = -\text{grad } \varphi$; φ — электрический потенциал

Размерности величин:

поток $[j_{\mathbf{M}}] = \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

напряженность поля $[X] = [\text{grad } \varphi] = \text{В}/\text{м}$

концентрация $[c] = \text{моль}/\text{м}^3$

подвижность $[u] = \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

u_i — подвижность иона, средняя скорость его движения при напряженности электрического поля $X = 1 \text{ В}/\text{м}$.

- 1) При миграции катионы и анионы движутся в разные стороны, а при диффузии — в одну и ту же сторону.
- 2) При миграции скорости движения катионов и анионов различны, а при диффузии — одинаковы.

Закон Ома для электрического тока $I = \frac{U}{R}$

где I – ток, U – напряжение, R – электрическое сопротивление, вытекает из предыдущей формулы при $X = \text{const}$.

Размерности: $[I] = \text{Ампер}$, $[U] = \text{Вольт}$, $[R] = \text{Ом}$.

Электрохимический (диффузионно-миграционный) перенос

В общем случае ионы в растворе движутся под действием обоих градиентов диффузии и миграции. Измеряется суммарный поток $j = j_d + j_m$ (при перемешивании добавляется ещё поток конвекции).

Но общий поток можно разделить на диффузионную и миграционную составляющие, используя понятие

электрохимического потенциала $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$

градиент которого равен $\text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \varphi$

Из отсутствия суммарного потока при термодинамическом равновесии ($j_d + j_m = 0$ при $\text{grad } \bar{\mu}_i = 0$) следует

$$\text{grad } \mu_i = -z_i F \text{ grad } \varphi.$$

Иначе говоря, не изменяющееся во времени распределение данного сорта ионов в растворе не обязательно соответствует $\text{grad } \mu_i = 0$ и $\text{grad } \varphi = 0$, а может быть результатом взаимной компенсации градиентов химического и электрического потенциалов. Это позволяет установить связь между электрической подвижностью иона u_i и коэффициентом диффузии D_i .

Приравнивая потоки диффузии и миграции, получаем:

$$j_d = -k_d c_i \text{ grad } \mu_i, \quad j_d = -j_m = -\frac{u_i c_i}{|z_i| F} \text{ grad } \mu_i$$

Следовательно, $k_d = \frac{u_i}{|z_i| F}$ и $D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$.

При $c_i \rightarrow 0$ $f_i \rightarrow 1$, $D_i = D_i^0$ и $u_i = u_i^0$, а потому

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0} u_i^0.$$

Это уравнение (соотношение) Нернста-Эйнштейна* (нолики означают, что соотношение выполняется в предельно разбавленном растворе при стремлении $c \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$).

Согласно уравнению Нернста-Эйнштейна, подвижность определяется теми же факторами, что и коэффициент диффузии, и зарядом частиц. Следовательно, в предельно разбавленном растворе подвижность равна

$$u_i = \frac{l^2 e_0 |z_i|}{2h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Подвижность резко (экспоненциально) возрастает с температурой.

**Согласно легенде, Нернст возненавидел Эйнштейна после того, как тот решил эту мучившую Нернста проблему.*

Диффузионный потенциал

Различие коэффициентов диффузии катионов и анионов $D_+ \neq D_-$ приводит к неодинаковой скорости движения ионов и к пространственному разделению зарядов.

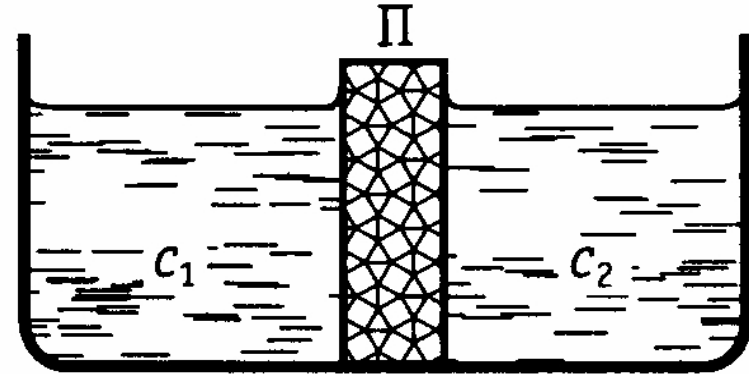


Рис. 4.1. Контакт двух растворов различной концентрации, который приводит к возникновению диффузионного потенциала (П — пористая перегородка)

Это обнаруживается появлением разности потенциалов (появлением напряжения), называемого *диффузионным потенциалом* $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$. Его можно рассчитать, используя уравнение Нернста-Эйнштейна. Результат:

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Удельное сопротивление ρ и удельная электропроводность κ

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = R \frac{s}{l} \qquad \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{Rs}$$

Удельная электропроводность κ – это электрическая проводимость раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 на расстоянии 1 м друг от друга. Удельное сопротивление ρ – величина, обратная удельной электропроводности.

Размерности:

$$[\rho] = \text{Ом} \cdot \text{м}$$

$$[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м} \quad (\text{См} - \text{Сименс})$$

Зависимость κ от концентрации раствора:

сначала рост κ за счет увеличения количества ионов в растворе. Затем снижение κ из-за ион-ионного взаимодействия, ассоциации ионов и увеличения вязкости раствора.

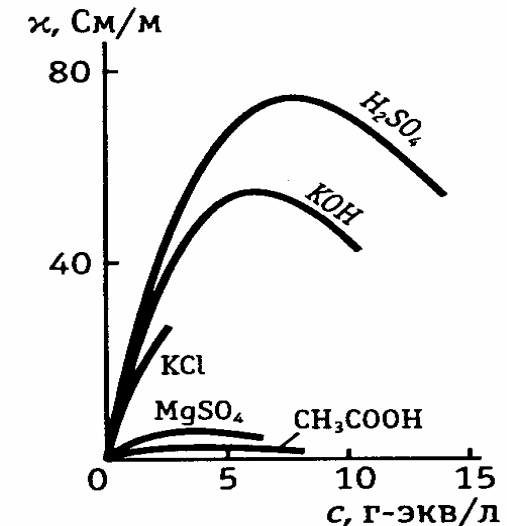


Рис 4.3. Зависимость удельной электропроводности κ в водных растворах от концентрации

Эквивалентная электропроводность Λ представляет собой электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв электролита, находящегося между двумя параллельными электродами на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{|z_-| \nu_- c}$$

Понятие эквивалентной электропроводности было введено с научными целями: если бы Λ определялась только количеством ионов в растворе, то она всегда была бы постоянной величиной, не зависящей от разбавления (от концентрации раствора) в отличие от удельной электропроводности. Однако из-за различных взаимодействий в растворе Λ никогда не бывает постоянной.

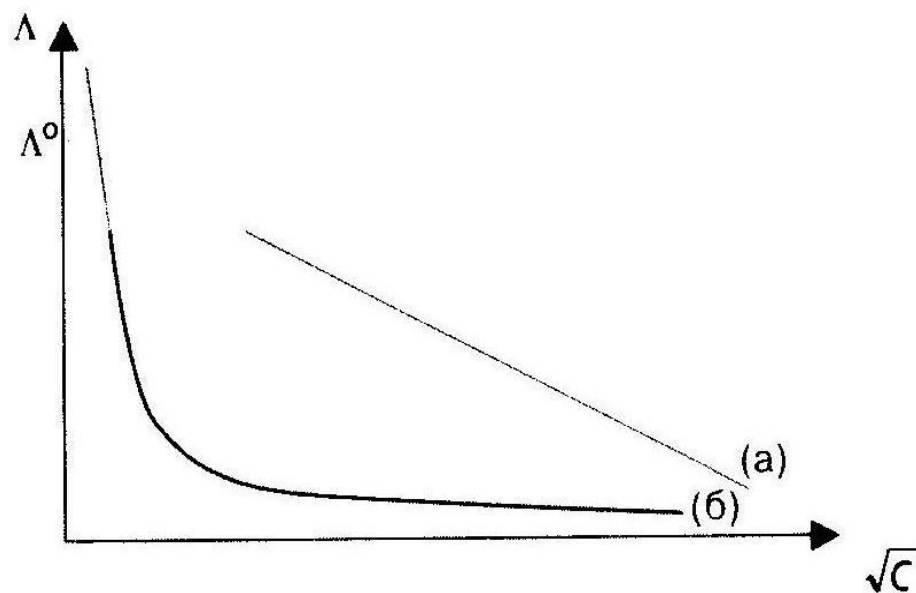
Размерность:

$$[\Lambda] = \text{м}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$$

$$[c] = \text{моль}/\text{м}^3$$

Эквивалентная электропроводность и концентрация

В 1900 г. Кольрауш показал, что экспериментально полученная функция $\Lambda = f(\sqrt{C})$ является линейной для некоторых сильных электролитов (например, KCl). Именно эта экспериментальная база и позволяет определить и отличить сильный электролит от слабого. Эти два типа электролитов очень по-разному ведут себя в эксперименте: Λ° можно определить только в случае сильного электролита



Закон Кольрауша для сильного (а) и слабого (б) электролита

Эквивалентная электропроводность и концентрация

Для слабых электролитов из теории Аррениуса вытекает формула

$$\lg \Lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c$$

Для сильных электролитов есть эмпирическая формула Кольрауша

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}$$

При $c \rightarrow 0$ величина Λ стремится к своему предельному значению Λ^0 , что соответствует отсутствию ион-ионного взаимодействия в бесконечно разбавленном растворе.

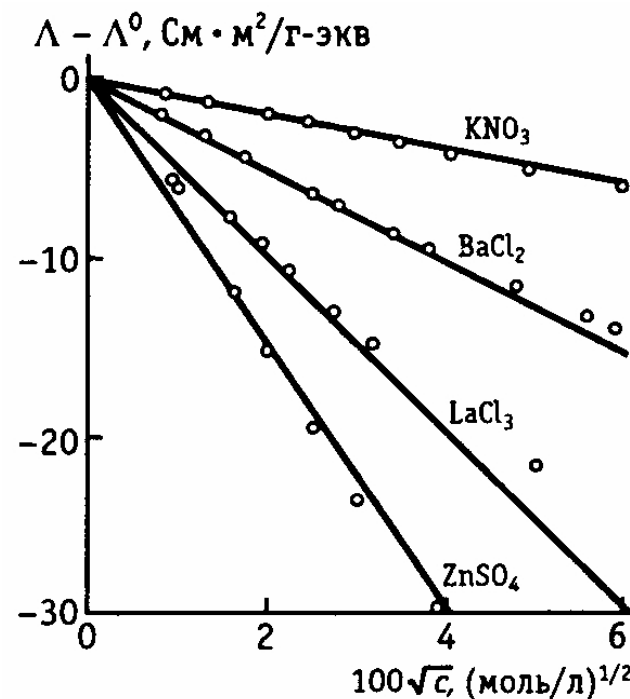


Рис. 4.4. Зависимость изменения эквивалентной электропроводности $\Lambda - \Lambda^0$ водных растворов при 25 °C от концентрации для разных валентных типов электролитов

Соль	NaCl	KCl	NaBr	KBr
$\Lambda^0 \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв}$	126,45	149,85	128,24	151,64

Закон Кольрауша: в растворе электролита катионы и анионы переносят ток независимо друг от друга. Поэтому электропроводности складываются.

для слабого электролита $\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$

для сильного электролита $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$

где величины $\lambda_+ = Fu_+$ и $\lambda_- = Fu_-$ называются *ионными электропроводностями* (или *подвижностями*) ионов.

При бесконечном разведении

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

где λ_+^0 и λ_-^0 — *предельные электропроводности* (или *предельные подвижности*) ионов.