

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

В. П. Тисячний

**ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

Затверджено Вченою радою академії
як конспект лекцій

Дніпропетровськ НМетАУ 2004

УДК 541.1:536(07)

Тисячний В.П. Термодинаміка і кінетика електрохімічних процесів: Конспект лекцій. – Дніпропетровск: НМетАУ, 2004.– 58 с.

Розглянуто рівноважні і нерівноважні явища у розчинах електролітів, електрохімічна термодинаміка на межі електрод-електроліт, електрохімічні кола і подвійний електричний шар. Викладені основні поняття та закони електрохімічної кінетики та електрокінетичних явищ.

Призначений для студентів напрямку 0904 "Металургія", спеціальностей 7.090401, 7.090402

Іл. 24. Табл. 6 Бібліограф.:5 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск: Л. В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: М. Д. Кошель, докт. хім. наук, проф (УДХТУ)

В. В. Трофименко, канд. хім. наук (НДУ)

© Національна металургійна академія України, 2004.

ПЕРЕДМОВА

Розділ "Електрохімія" у невеликому об'ємі викладають у вищих навчальних закладах металургійного профілю при вивченні дисципліни "Фізична хімія". Це явно замало для таких металургійних спеціальностей, як "Захист металів від корозії" і "Металургія кольорових металів", з яких готують спеціалістів у Національній металургійній академії України. Дійсно, більшість корозійних процесів, а також методів захисту від корозії є по суті електрохімічними і вимагають глибоких знань термодинаміки і кінетики електрохімічних процесів. Щодо виробництва кольорових металів, то значну кількість їх отримують електролізом розчинів (цинк, кадмій, марганець), або розплавів (алюміній, магній, титан, цирконій). Значне розповсюдження має електролітичне рафінування кольорових металів для отримання металів високої чистоти (мідь, нікель, срібло, золото, олово). Свідоме управління цими процесами неможливе без поглибленого вивчення електрохімії.

В цьому конспекті лекцій головна увага приділена більш глибокому викладанню окремих сучасних розділів електрохімії край потрібних для підготовки зазначених вище спеціалістів. Це, у першу чергу, міжіонна взаємодія у розчинах електролітів, що впливає на рівноважні і нерівноважні явища у цих розчинах. Детально розглянуті питання виникнення мембранного потенціалу на іоноселективних електродах, моделі подвійного шару на межі електрод-розчин електроліту, електрокапілярні явища. З точки зору сучасного рівня електрохімії викладені розділи електрохімічної кінетики: концентраційна поляризація в умовах стаціонарної і конвективної дифузії, перенапряга сповільненого переносу заряду. Розглянуто деякі аспекти електрокінетичних явищ.

Конспект лекцій може бути корисним при вивченні розділу "Електрохімія" студентами металургійних спеціальностей, що вивчають загальний курс "Фізична хімія".

1. РІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Перша кількісна теорія розчинів електролітів була висунута у 1883–1887рр. Арреніусом. Вона ґрунтується на трьох постулатах:

1. Молекули деяких речовин (електролітів) дисоціюють на іони при розчиненні у відповідних розчинниках, наприклад, у воді.

2. Електроліти при розчиненні розпадаються на іони не повністю. Молекулам, що розпалися в стані рівноваги на іони, відповідає ступінь електролітичної дисоціації, який позначається через α . Якщо речовина не дисоціює при розчиненні ($\alpha = 0$), вона не є електролітом. Якщо α наближається до одиниці, сполука є сильним електролітом.

3. Взаємодії між іонами немає, і розчини електролітів поводяться подібно до ідеальних газів.

За допомогою цих трьох постулатів теорія електролітичної дисоціації змогла пояснити багато які властивості розчинів і дати їм кількісну характеристику. Проте ця теорія мала й істотні недоліки. По перше, вона ігнорувала взаємодію іонів з диполями розчинника. Але тільки ця взаємодія пояснює причину утворення іонів при розчиненні електроліту, наприклад, зруйнування іонної решітки NaCl або розрив ковалентних зв'язків у хлористому водні HCl. По друге, теорія Арреніуса не брала до уваги іон-іонну взаємодію під впливом кулоновських сил електростатичного притягання і відштовхування. Це приводило до порушень кількісних співвідношень теорії Арреніуса.

У достатньо розведених розчинах іони знаходяться на великих відстанях один від одного і тому природа їх взаємодії взагалі електростатична. В міру збільшення концентрації іони зближуються, стає можливим перекриття сольватних оболонок іонів, що приводить до появи ще іон-дипольних взаємодій, які мають не чисто електростатичну природу.

При зближенні можливим стає утворення комплексних іонів і недисоційованих молекул (асоціатів), це так звана некулонівська взаємодія.

Усі ці взаємодії незалежно від їх характеру можна формально визначити, якщо замість концентрацій користуватись активностями розчинів електролітів.

1.1. Термодинамічний метод визначення міжчастинкових взаємодій у розчинах електролітів

Важливою особливістю розчинів електролітів є те, що активність і коефіцієнт активності окремих іонів експериментально визначити не можна, тому що неможливо мати розчин заряджених частинок одного заряду. Дослідним шляхом визначають активність розчину електроліту у цілому a_e і, так звану середню активність іонів електроліту a_{\pm} . Співвідношення між ними можна знайти так. Хімічний потенціал електроліту зв'язаний з його активністю відповідно рівнянню:

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln a_e, \quad (1.1)$$

де μ_e^0 — стандартний хімічний потенціал електроліту. Припускаючи, що електроліт дисоціює, можна написати:

$$M_{v_+} A_{v_-} = v_+ M^{Z_+} + v_- A^{Z_-}, \quad (1.2)$$

де v_+ і v_- — стехіометричні коефіцієнти катіонів M^{Z_+} і аніонів A^{Z_-} . Із умови електронейтральності розчину випливає:

$$\mu_e = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (1.3)$$

де μ_+ і μ_- — хімічні потенціали відповідно катіонів і аніонів.

Припускаючи, що рівняння (1.1) вірне і для іонів електроліту, маємо:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+; \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (1.4)$$

Підставимо рівняння (1.1), (1.4) у (1.3):

$$\mu_e^0 + RT \ln a_e = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (1.5)$$

Виберемо стандартний стан μ_e^0 таким чином, що:

$$\mu_e^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (1.6)$$

Тоді із рівняння (1.4) випливає:

$$a_e = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} = a_{\pm}^v, \quad (1.7)$$

якщо $v = v_+ + v_-$. Рівняння (1.7) визначає поняття як активності електроліту, так і середньої активності його іонів. Активності іонів можуть бути подані у вигляді добутку концентрації на коефіцієнт активності.

У залежності від способу вираження концентрації розрізняють три способи визначення активності і три різних коефіцієнти активності. У моляльній шкалі:

$$a_{+,m} = \gamma_+ m_+; \quad a_{-,m} = \gamma_- m_-, \quad (1.8)$$

де γ_+ , γ_- – моляльні коефіцієнти активності катіона і аніона, m_+ , m_- – їх моляльність. Моляльність іонів зв'язана з моляльністю розчину електроліту m :

$$m_+ = \nu_+ m; \quad m_- = \nu_- m \quad (1.9)$$

У молярній шкалі:

$$a_+ = f_+ c_+; \quad a_- = f_- c_- \quad (1.10)$$

$$c_+ = \nu_+ c; \quad c_- = \nu_- c, \quad (1.11)$$

де c_+ , c_- – молярні концентрації катіонів і аніонів, c – молярна концентрація розчину електроліту, f_+ , f_- – молярні коефіцієнти активності катіонів і аніонів. У шкалі мольних часток (раціональна шкала):

$$a_{+,x} = f_{+,x} \cdot x_+, \quad a_{-,x} = f_{-,x} \cdot x_- \quad (1.12)$$

$$x_+ = \nu_+ \cdot x, \quad x_- = \nu_- \cdot x, \quad (1.13)$$

де x_+ , x_- – мольні частки катіонів і аніонів, $f_{+,x}$ і $f_{-,x}$ – коефіцієнти активності катіонів і аніонів. x – мольна частка розчину електроліту.

Середня активність іонів електроліту в цих концентраційних шкалах має вигляд:

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}; \quad a_{\pm,x} = f_{\pm} \cdot c_{\pm}; \quad a_{\pm,x} = f_{\pm,x} \cdot x_{\pm}, \quad (1.14)$$

де γ_{\pm} і f_{\pm} практичні середні коефіцієнти активності іонів відповідно в моляльній і молярній шкалах, $f_{\pm,x}$ – раціональний середній коефіцієнт активності іонів електроліту, m_{\pm} , c_{\pm} , x_{\pm} – середні моляльність, молярність і мольна частка розчину.

Із рівнянь (1.7) і (1.8) для молярної шкали випливає зв'язок між середньою активністю іонів електроліту $a_{\pm,m}$, і активністю іонів $a_{+,m}$ і $a_{-,m}$:

$$a_{\pm,m} = \left[(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}) (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-}) \right]^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad (1.15)$$

якщо $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\nu_+ + \nu_-}$, а $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\nu_+ + \nu_-}$ – середня моляльність іонів електроліту.

Середня концентрація іонів електроліту m_{\pm} зв'язана з концентрацією електроліту m співвідношенням:

$$m_{\pm} = m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = m \cdot \nu_{\pm}, \quad (1.16)$$

де $v_{\pm} = \left(v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}} \right)^{\frac{1}{v_{+}+v_{-}}}$ – коефіцієнт, який залежить від валентного типу електроліту і від концентраційної шкали.

У таблиці 1.1 наведено значення цього коефіцієнта для різних типів електроліту у моляльній шкалі.

Таблиця 1.1

Значення коефіцієнту v_{\pm} і середньої моляльності іонів m_{\pm} для різних типів електролітів

Тип електроліту	1-1	2-2	1-2	2-1	1-3	3-2
Електроліт	KCl	CuSO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnCl ₂	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
n_{\pm}	1	1	$4^{1/3}=1,59$	$4^{1/3}=1,59$	$27^{1/4}=2,28$	$108^{1/5}=2,55$
m_{\pm}	m	m	1,59m	1,59m	2,28m	2,55m

З таблиці 1.1 видно, що середня моляльність іонів за виключенням електролітів 1-1, 2-2 відрізняється від загальної концентрації електроліту.

1.2. Стандартний стан розчинів електролітів

Для визначення активності розчину електроліту і активності іонів згідно з рівняннями 1.1, 1.4 треба знати стандартний стан розчину. Стандартному стану відповідає $a = 1$. Приймаючи до уваги, що взагалі $a = f \cdot c$, виникає проблема вибору стандартного стану. Існує два стандартних стана розчину електроліту. За перший стандартний стан беруть нескінченно розведений розчин, тобто чистий розчинник. В цьому випадку сили взаємодії між частинками стають зникаюче малими, активність розчинника збігається з його концентрацією і становить 1, коефіцієнт активності дорівнює 1 і $\mu = \mu^0$. Перший стандартний стан використовують при необмеженій розчинності компонентів у розчиннику.

Другий стандартний стан застосовують, коли розчинність компонента у розчиннику обмежена і його мольна частка не може досягати 1. Наприклад, розчинність газів або твердих речовин у рідині, тоді за стандартний стан приймають гіпотетичний розчин, в якому відсутні міжчастинкові взаємодії (тобто коефіцієнт активності дорівнює 1), а концентрація розчиненої речовини теж становить 1.

Таким чином, середня активність іонів електроліту і середній коефіцієнт активності залежить від способу вираження концентрації електроліту і вибору стандартного стана розчину. Для сильного електроліту у різних концентраційних шкалах між ними існує співвідношення:

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} \cdot 0,001M_1 = a_{\pm} \cdot \frac{0,001M_1}{\rho_1} \quad (1.17)$$

$$f_{\pm,x} = \gamma_{\pm}(1 + 0,001mvM_1) = f_{\pm} \left[\rho - 0,001c(M_2 - vM_1) \cdot \frac{1}{\rho_1} \right], \quad (1.18)$$

де M_1 – молярна маса розчинника, M_2 – молярна маса розчиненої речовини, ρ_1 – густина розчинника, ρ – густина розчину, m – моляльність розчину, c – молярна концентрація розчину, $v = v_+ + v_-$.

У той же час хімічні потенціали розчину і компонентів розчину не залежать ні від способу вираження концентрацій, ні від типу стандартного стана.

1.3. Іонна сила розчинів електролітів

Середні коефіцієнти активності іонів електроліту можна експериментально визначити за результатами вимірювань пружності пари розчинника над розчином, за зниженням температури замерзання розчину, за величиною електрорушійної сили гальванічного елемента.

Г. Льюїс вивчав вплив складу розчину електроліту на коефіцієнт активності, а також на активність, і це привело його до встановлення ряду важливих емпіричних закономірностей.

Як видно з рис. 1.1 в усіх наведених електролітах коефіцієнти активності для нескінченно розведених розчинів дорівнюють одиниці. При збільшенні концентрації коефіцієнт активності поступово зменшується із-за насамперед сил взаємного притягання.

При більших концентраціях поряд з кулонівськими силами притягання між різнойменно

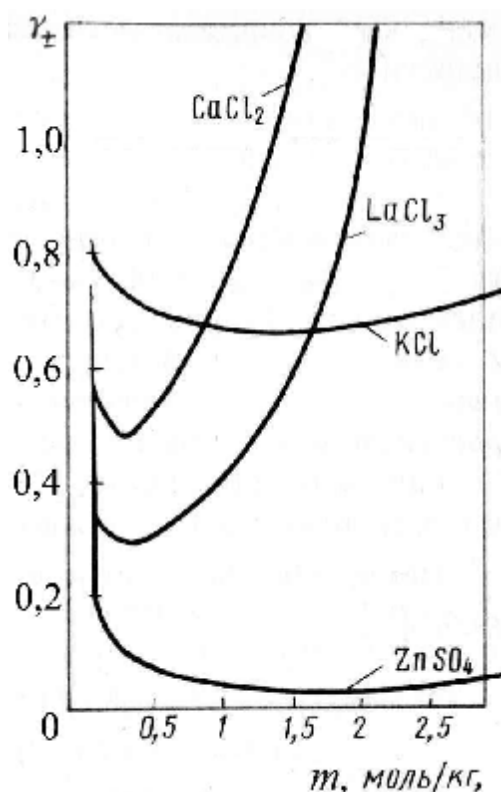


Рис 1.1. Вплив концентрації розчинів сильних електролітів на середній коефіцієнт активності розчину

зарядженими іонами починають діяти сили некулонівського відштовхування, і коефіцієнт активності зростає. При певних концентраціях (для CaCl_2 при $m = 1,25$ моль/кг) ці сили врівноважуються, що еквівалентне відсутності взаємодії між іонами, і коефіцієнт активності знову дорівнює 1. У ще більш концентрованих розчинах сили відштовхування переважають і коефіцієнт активності набуває значень більших від одиниці.

Г.Льюїс встановив важливе правило іонної сили розчинів: "У розведених розчинах середній коефіцієнт активності іонів електроліту залежить тільки від іонної сили розчину і не залежить від хімічної природи окремих іонів, присутніх у розчині". Для таких розчинів можна записати:

$$\lg \gamma_{\pm} = h' \sqrt{I} \quad (1.19)$$

де $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ – іонна сила розчину, h' – коефіцієнт пропорційності. Рівняння (1.19) дійсне для розчинів з $I < 0,02$.

У межах теорії Льюїса коефіцієнти активності виявляються лише формальними поправковими множниками, які не пов'язані безпосередньо з природою розчинів і не піддаються теоретичними розрахункам.

1.4. Теорія сильних електролітів

Сучасна теорія сильних електролітів заснована на основних положеннях, які були сформульовані Дебаєм і Гюккелем у 1923 р. Серед безлічі іонів, що беруть участь у хаотичному тепловому руху, обирають один центральний, навколо якого розміщуються інші іони у вигляді сфери-іонної атмосфери (рис. 1.2).

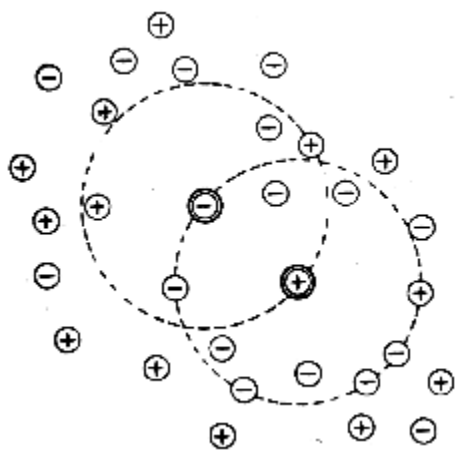


Рис 1.2. Модель іонної атмосфери

Характер цього розподілу визначається електричними полем центрального іону і тепловим рухом іонів. Таким чином, чим ближче до центрального іону тим більше імовірність того, що там виявиться іон протилежного знаку. Вибір центрального іона умовний, тобто кожний іон оточений іонною атмосферою і водночас він входить до складу іонної атмосфери якого-небудь іншого іона. Існування іонних атмосфер і їх

взаємодія з центральними іонами є тією характерною ознакою, якою за Дебаєм і Гюккелем відрізняються реальні розчини електролітів від ідеальних. Обчислення коефіцієнтів активності зводиться до знаходження енергії взаємодії центральних іонів і їх іонних атмосфер.

Енергія, пов'язана з іонною атмосферою, залежить від густини електричного заряду і потенціалу, які створюються іонною атмосферою. Останні дві величини зв'язані між собою рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_a}, \quad (1.20)$$

де ρ – середня об'ємна густина електричного заряду в деякий проміжок часу, що створюється іонною атмосферою на відстані r ; ψ – потенціал, що відповідає цьому заряду, ϵ_a – абсолютна проникність середовища; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}$ – оператор Лапласа у полярних координатах.

До рівняння (1.20) входять дві невідомі величини ρ і ψ , для їх визначення треба мати ще одне рівняння. Якщо припустити, що розподіл іонів у розчині електроліту підкоряється закону Больцмана, об'ємна густина заряду ρ на відстані r дорівнює:

$$\rho = \sum_i z_i e_0 n_i e^{-\frac{e_0 z_i \psi}{kT}} \quad (1.21)$$

де e_0 – заряд електрону, n_i – число іонів i -го сорту в одиниці об'єму, z_i – заряд іонів із своїми знаками ($z_+ > 0$ і $z_- < 0$), $e_0 z_i \psi$ – робота електричних сил по перенесенню заряду ($e_0 z_i$) із нескінченості на відстань r , k – стала Больцмана.

Підставив рівняння (1.21) у (1.20) отримаємо рівняння Пуассона–Больцмана:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon_a} \sum_i z_i e_0 n_i \cdot e^{-\frac{e_0 z_i \psi}{kT}} \quad (1.22)$$

При $\frac{e_0 z_i \psi}{kT} \ll 1$, тобто електростатична взаємодія мала порівняно з термічною енергією, показникову функцію у рівнянні (1.22) можна розкласти в ряд Маклорена

$\left(e^y = 1 + y + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!} + \dots \right)$ і залишити два перші члени ряду:

$$\rho = \sum_i z_i e_o n_i - \sum_i \frac{(z_i \cdot e_o)^2 \cdot n_i}{kT} \cdot \psi \quad (1.23)$$

Перший член правої частини рівняння (1.23) за умовою електронейтральності дорівнює нулю, звідки:

$$\rho = - \sum_i \frac{(z_i \cdot e_o)^2 n_i}{kT} \cdot \psi \quad (1.24)$$

і отже,

$$\nabla^2 \psi = \sum_i \frac{(z_i \cdot e_o)^2 n_i}{\epsilon_a \cdot kT} \cdot \psi \quad (1.25)$$

або, якщо ввести позначення:

$$\chi = \sqrt{\sum_i \frac{(z_i \cdot e_o)^2 n_i}{\epsilon_a \cdot kT}} \quad (1.26)$$

дістанемо

$$\nabla^2 \phi = \chi^2 \phi \quad (1.27)$$

Величина χ вміщує сталі, що характеризують властивості розчину, і можна вважати, що вони не змінюються від відстані. $1/\chi$ зветься радіусом іонної атмосфери.

Загальне розв'язання диференціального рівняння (1.27) записується у вигляді:

$$\psi = A_1 \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} + A_2 \cdot \frac{e^{\chi r}}{r} \quad (1.28)$$

Константи інтегрування A_1 і A_2 знаходяться з граничних умов. Як впливає з основних законів електростатики при $r \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow 0$. Ця гранична умова виконується, якщо $A_2 = 0$. Тоді

$$\psi = A_1 \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (1.29)$$

Для визначення A_1 скористуємось другою граничною умовою, що при $r \rightarrow 0$ потенціал повинен прямувати до потенціалу центрального іону, тобто

$$\psi_{r \rightarrow 0} = \frac{e_o z_i}{\epsilon_a \cdot r} \quad (1.30)$$

Якщо $e^{-\chi r}$ розкласти в ряд

$$e^{-\chi r} = 1 - \chi r + \frac{(\chi r)^2}{2!} - \dots,$$

і при умові $r \rightarrow 0$ всіма членами ряду можна знехтувати порівнянно з одиницею. Тоді

$$A_1 = \frac{e_o z_i}{\epsilon_a}, \quad (1.31)$$

і потенціал ψ із (1.29) і (1.31) дорівнює:

$$\psi = \frac{e_o \cdot z_i}{\epsilon_a \cdot r} \cdot e^{-\chi r}, \quad (1.32)$$

де ψ – середня величина потенціалу в точці r , що створюється іонною атмосферою і центральним іоном.

Для обчислення енергії взаємодії треба визначити потенціал іонної атмосфери в точці перебування центрального іона. Це можна зробити знову розкладаючи показникову функцію в рівнянні (1.32) в ряд і нехтуючи вищими членами розкладу:

$$\psi = \frac{e_o z_i}{\epsilon_a \cdot r} (1 - \chi r) = \frac{e_o z_i}{\epsilon_a \cdot r} - \frac{e_o z_i}{\epsilon_a \cdot 1/\chi} \quad (1.33)$$

Другий член правої частини рівняння (1.33) визначає потенціал, створюваний у точці перебування центрального іона іонною атмосферою з радіусом $1/\chi$:

$$\psi_{r \rightarrow 0} = -\frac{e_o z_i}{\epsilon_a \cdot 1/\chi} \quad (1.34)$$

Радіус іонної атмосфери можна обчислити із (1.26)

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon_a \cdot kT}{e_o^2 \sum_i z_i^2 n_i}} \quad (1.35)$$

Якщо у рівнянні (1.35) склад розчину виразити мольною концентрацією, то:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{1000 \epsilon_a \cdot kT}{e_o^2 N_A \sum_i z_i^2 c_i}} \quad (1.36)$$

Після підстановки значень e_o , N_A , k у (1.36) впливає

$$\frac{1}{\chi} = 2,8 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\epsilon_a \cdot T}{\sum_i z_i^2 c_i}}, \text{ см.} \quad (1.37)$$

Для водного розчину при 25°C

$$\frac{1}{\chi} = \frac{4,31 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\sum_i c_i z_i^2}}, \text{ см.} \quad (1.38)$$

Із таблиці 1.2 видно, що з ростом концентрації розчину і заряду іонів товщина іонної атмосфери значно падає і у достатньо концентрованих розчинах наближається до розміру іона.

Таблиця 1.2

Радіус іонної атмосфери у водних розчинах електролітів при 25°C

Концентрація, моль/л	1/χ · 10 ⁸ , см	
	KCl	ZnSO ₄
10 ⁻⁴	304	124
10 ⁻³	96,4	48,2
10 ⁻²	30,5	15,3
10 ⁻¹	9,64	4,82

1.5. Обчислення коефіцієнта активності

Хімічний потенціал іонів i -го сорту визначається як

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln x_i + kT \ln f_{i,x}, \quad (1.39)$$

якщо x_i – мольна частка іонів, $f_{i,x}$ – коефіцієнт активності іонів у раціональній шкалі. Член $kT \ln f_{i,x} = \mu_{\text{ел}}$ відображує парціальну вільну енергію взаємодії центрального іона з іонною атмосферою. Із (1.39) випливає

$$\mu_{\text{ел}} = kT \ln f_{i,x} = \mu_i - \mu_{i,\text{ид.}} \quad (1.40)$$

де $\mu_{i,\text{ид.}} = \mu_i^0 + kT \ln x_i$ – парціальна вільна енергія іона в ідеальному розчині.

Енергію взаємодії іона за допомогою (1.40) розрахувати неможливо. Простіше визначити її як енергію зарядження центрального іона в електричному полі іонної атмосфери. Енергія зарядження частинки від 0 до заряду q в полі ψ дорівнює

$$\mu_{\text{ел}} = \int_0^q \psi dq = \frac{1}{c} \int_0^q q dq = \frac{q^2}{2c} = \frac{q\psi}{2}, \quad (1.41)$$

оскільки $q = c\psi$, де c – ємність. Прийmemo до уваги, що $q = e_0 z_i$ – заряд центрального іона, а $\psi = -\frac{(e_0 z_i)}{\epsilon_a \frac{1}{\chi}}$ – потенціал іонної атмосфери

$$\mu_{\text{ел}} = -\frac{(e_0 z_i)^2}{2 \cdot \epsilon_a} \cdot \chi. \quad (1.42)$$

Із (1.40) і (1.42) випливає

$$\ln f_{i,x} = -\frac{(e_0 z_i)^2}{2\epsilon_a kT} \cdot \chi \quad (1.43)$$

Підстановка значення χ із рівняння (1.36) у (1.43) приводить до

$$\ln f_{i,x} = -\frac{e_0 (z_i N_A)^2}{(\epsilon_a RT)^{3/2}} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot 1000} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{I}, \quad (1.44)$$

де $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ – іонна сила розчину. Після підстановки числових значень сталих величин і переходу до десяткового логарифму маємо:

$$\lg f_{i,x} = -1,82 \cdot 10^6 \frac{z_i^2}{(\epsilon_a T)^{3/2}} \sqrt{I}. \quad (1.45)$$

Для даного розчинника і певної температури можна написати

$$\lg f_{i,x} = -h \cdot z_i^2 \sqrt{I}, \quad (1.46)$$

де $h = 1,82 \cdot 10^6 (\epsilon_a T)^{-3/2}$.

Для середнього коефіцієнта активності іонів електроліту, який на відміну від коефіцієнта активності окремого виду іонів визначається експериментально, справедливим є рівняння

$$\lg f_{\pm,x} = -h |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} \quad (1.47)$$

Рівняння (1.47) дає середній раціональний коефіцієнт активності. У дослідах звичайно користуються моляльною шкалою. Однак у розведених розчинах ($m \leq 0,01$) можна припустити $f_{\pm,x} \cong \gamma_{\pm}$, і тому

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} \quad (1.48)$$

Для водних розчинів 1-1 електролітів при $T = 298\text{K}$ середній коефіцієнт активності

$$\lg f_{\pm} = -0,509 \sqrt{c} \quad (1.49)$$

Із рівнянь (1.47) і (1.48) випливає, що коефіцієнти активності електролітів одного типу з однакою іонною силою дорівнюють один одному. Це збігається з емпіричним правилом Льюїса (див. рівняння 1.19).

Між величинами експериментально визначеними середніми коефіцієнтами активності $f_{\pm,x}$ і коефіцієнтами активності окремого іона $f_{i,x}$ існує зв'язок

$$\lg f_{i,x} = \frac{z_i^2}{z_+ \cdot z_-} \lg f_{\pm} \quad (1.50)$$

Відкіля для катіонів:

$$\lg f_{+,x} = \frac{z_+}{|z_-|} \lg f_{\pm,x} = \frac{\nu_-}{\nu_+} \lg f_{\pm,x} \quad (1.51)$$

Для аніонів

$$\lg f_{-,x} = \frac{|z_-|}{z_+} \lg f_{\pm,x} = \frac{\nu_+}{\nu_-} \lg f_{\pm} \quad (1.52)$$

1.6. Розвиток теорії Дебая–Гюккеля

Рівняння (1.46), (1.47), (1.48) дійсні тільки для розведених розчинів ($I < 0,01$) з іонами низької валентності і виражають так званий граничний закон Дебая і Гюккеля, або перше наближення теорії Дебая–Гюккеля. Він дає правильні значення коефіцієнтів активності 1-1 зарядного електроліту в дуже розведених розчинах (табл. 1.3). У міру збільшення концентрації збіжність теорії з дослідом погіршується.

Таблиця 1.3

Величини γ_{\pm} для водних розчинів NaCl при 25°C

Концентрація, моль/кг		0,001	0,01	0,1
lg γ_{\pm}	дослідні	0,0155	0,0446	0,107
	обчислювальні	0,0165	0,0511	0,161

Причина відхилень дослідних і обчислених γ_{\pm} криється у припущеннях, зроблених при створенні теорії:

1. Розподіл іонів навколо центрального іона підпорядкований статистиці Больцмана (рівняння 1.21) замінено першими двома членами ряду Маклорена при умові, що $e_0 z_i \psi / kT \ll 1$ (рівняння 1.23).

2. Власними розмірами іонів знехтували порівняно з відстанями між ними.
3. Покладено, що діелектричні проникності розчину й розчинника рівні між собою.

Ці припущення приводять до того, що теорія Дебая і Гюккеля може бути застосована до розведених розчинів електrolітів з іонами низької валентності.

У другому наближенні Дебай і Гюккель врахували кінцеві розміри іонів, наділивши їх деяким середнім діаметром a , і коефіцієнт активності іонів електrolіту описується рівнянням

$$\lg f_{\pm,x} = -\frac{|z_+z_-| h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (1.53)$$

де a – ефективний діаметр іонів, $B = \chi/\sqrt{I}$, а h зберігає колишнє значення.

Друге наближення вірне для розчинів з іонною силою $I < 0,1$.

У третьому наближенні урахована зміна діелектричної проникності, а саме її зменшення із зростанням концентрації розчинів:

$$\lg f_{\pm,x} = -\frac{|z_+z_-| h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (1.54)$$

де C – емпірична константа. При послідовному зменшенні іонної сили рівняння (1.54) переходить у формулу другого наближення теорії (1.53), а потім у граничний закон Дебая–Гюккеля (1.47).

Третє наближення вірне для іонної сили $I < 1$. На рис. 1.3 показаний вплив концентрації водного розчину електrolіту NaCl на обчисленні і дослідні величини середнього коефіцієнта активності.

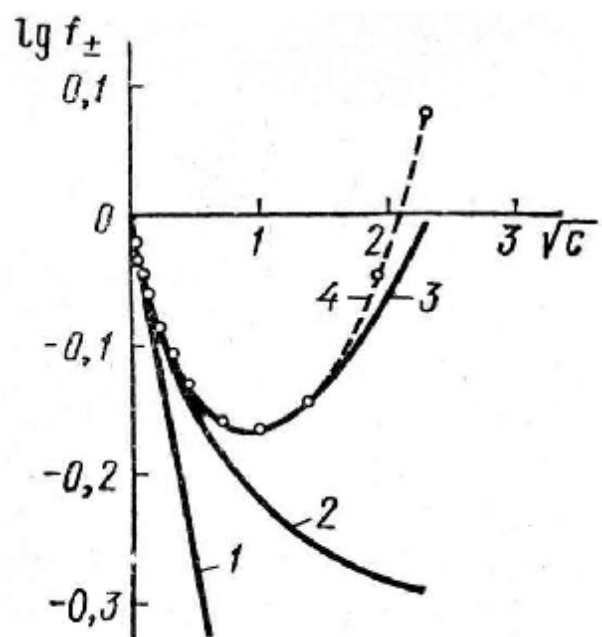


Рис. 1.3. Середній коефіцієнт активності водного розчину NaCl.

- 1 – перше наближення теорії Дебая–Гюккеля;
- 2 – друге наближення;
- 3 – третє наближення;
- 4 – дослідні значення.

Друге і третє наближення ураховують взаємне відштовхування іонів у достатньо концентрованих розчинах. У деяких розчинах зростання коефіцієнта активності може бути дуже великим. Наприклад, для 16-моляльного розчину HClO_4 середній коефіцієнт активності дорівнює 500.

2. НЕРІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчини електролітів відносять до провідників II роду, або іонних провідників, в яких струм переноситься іонами. При накладенні на розчин електроліту електричного поля почнеться направлений рух іонів (катіонів до катода, аніонів до анода), що зветься міграцією. Густина міграційного потоку пропорційна концентрації іонів і градієнту потенціалу:

$$j = - \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \cdot u_i c_i \text{grad} \varphi, \quad (2.1)$$

де c_i – концентрація іонів i -го сорту, z_i – заряд іонів із своїми знаками, u_i – електрична рухливість іонів, $\text{grad} \varphi$ – градієнт потенціалу. Електрична рухливість іона це середня швидкість руху іона при $\text{grad} \varphi = 1$ В/м.

Густина струму i , який переноситься іонами розчину

$$i = e_o N_A \sum_i z_i j_i = F \sum_i z_i j_i \quad (2.2)$$

або для бінарного електроліту із зарядами іонів z_+ і z_-

$$i = - z_+ F u_+ C_+ \text{grad} \varphi - |z_-| F u_- C_- \text{grad} \varphi \quad (2.3)$$

Якщо взяти до уваги умови електронейтральності розчину електроліту

$$z_+ C_+ = |z_-| C_- \quad (2.4)$$

То (2.2) можна переписати

$$i = - z_+ C_+ F (u_+ + u_-) \text{grad} \varphi$$

2.1. Класична теорія електропровідності Арреніуса

Згідно з законом Ома густина струму дорівнює

$$i = - \chi \text{grad} \varphi \quad (2.6)$$

де χ – питома електропровідність розчину, тобто величина обернена відносно питомого опору. Зіставлення (2.5) і (2.6) дає змогу написати

$$\chi = - z_+ C_+ F (u_+ + u_-) \quad (2.7)$$

Із (2.7) випливає, що питома електропровідність залежить від концентрації електроліту і рухливості іонів. Якщо згідно з Арреніусом рухливості іонів уважати незалежними від концентрації, то χ повинна лінійно зростати при збільшенні концентрації. Але дослідні дані наведені на рис. 2.1 суперечать цьому висновку. Дійсно, спочатку χ , як і очікувалось, зростає, але потім зменшується. Це зменшення для сильних електролітів можна пояснити падінням рухливості іонів через міжіонну взаємодію.

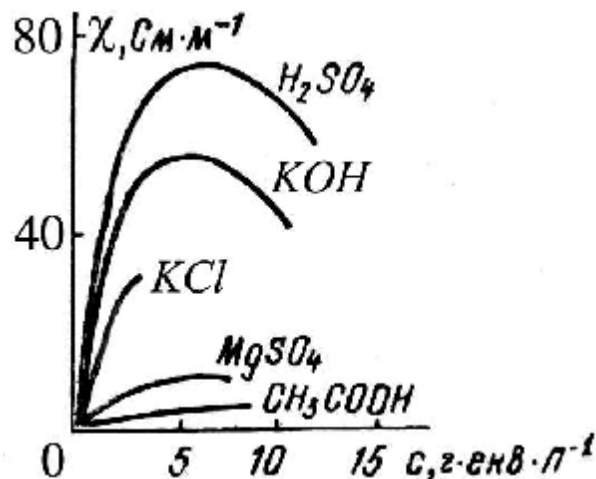


Рис 2.1. Вплив концентрації електроліту на питому електропровідність його водного розчину

Оскільки електрична рухливість іонів занадто мала $(4-30)10^{-8} \text{ м}^2/\text{Вс}$, використовують еквівалентну (молярну) електропровідність іонів

$$\lambda_i = u_i F, \quad (2.8)$$

яка при $z_+ = |z_-| = 1$ зв'язана с питоною електропровідністю розчину χ співвідношенням

$$\lambda = \chi/c = F(u_+ + u_-) = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (2.9)$$

де λ_+ і λ_- – електропровідності катіонів і аніонів, λ – еквівалентна електропровідність розчину.

При нескінченному розведенні рівняння (2.9) можна переписати

$$\lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o, \quad (2.10)$$

де $\lambda^o, \lambda_+^o, \lambda_-^o$ – еквівалентні електропровідності розчину, катіонів і аніонів при нескінченно великому розведенні. Із (2.10) випливає, що в цих умовах іони переміщуються незалежно один від одного (закон Кольрауша).

Це дозволяє обчислювати граничні електропровідності розчинів за допомогою граничних електропровідностей іонів (див. табл. 2.1)

Крім того, для розведених розчинів 1-1 валентних сильних електролітів дослідним шляхом Кольрауш винайшов закон квадратного кореню

$$\lambda = \lambda^o - A\sqrt{c} \quad (2.11)$$

де A – емпірична константа. Цей закон не відповідає теорії Арреніуса.

Граничні електропровідності іонів у водних розчинах при 25°C

Іон	$\lambda_i^o \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Іон	$\lambda_i^o \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
H ⁺	349	ОН ⁻	197.6
K ⁺	73.5	NO ₃ ⁻	71.4
Na ⁺	50.1	Сl ⁻	76.3
1/2Ca ²⁺	59.5	1/2SO ₄ ²⁻	80.0
1/3Fe ³⁺	68.0	–	–

2.2. Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая–Онзагера

Класична теорія Арреніуса не змогла пояснити зменшення еквівалентної електропровідності сильних електролітів при збільшенні концентрації. Це було з'ясовано за допомогою теорії Дебая–Онзагера, яка головною причиною вважала існування у електролітах міжіонних взаємодій. У нерівноважних умовах при накладенні на розчин електричного поля існування іонних атмосфер навколо центральних іонів викликає два ефекти: 1) релаксаційний і 2) електрофоретичний.

Релаксаційний ефект полягає у тому, що іонна атмосфера зберігається сферичною, доки вона з центральним іоном знаходяться у стаціонарному стані. Під впливом електричного поля центральний іон і атмосфера починають рухатись у протилежних напрямках і симетрія іонної атмосфери порушується.

Якщо стара іонна атмосфера навколо центрального іона не встигла зникнути, а нова не утворилась, то позаду нього буде завжди деякий надлишок заряду протилежного знака. Взаємодія між ними викликає гальмування центрального іона, що називається релаксаційним ефектом. Його характеристикою є час релаксації, який відповідає терміну, впродовж якого ще зберігається стара іонна атмосфера. Час релаксації залежить від діелектричної проникності, в'язкості та іонної сили розчину і для бінарного електроліту визначається рівнянням

$$\tau_p = 30,8 \cdot 10^{-8} \frac{z}{\lambda \cdot kT\chi^2}, \quad (2.12)$$

де z – заряд іонів, λ – еквівалентна електропровідність розчину, $1/\chi$ – радіус іонної атмосфери за теорією Дебая і Гюккеля.

Для водного розчину 1-1-валентного електроліту при 25°C рівняння (2.12) спрощується

$$\tau_p = \frac{0,6 \cdot 10^{-10}}{c}, \quad (2.13)$$

де c – концентрація електроліту, моль·л⁻¹.

У табл. 2.2 наведені терміни релаксації для розчину 1-1 валентного електроліту різних концентрацій.

Таблиця 2.2

Приблизні величини часу релаксації іонної атмосфери
у водних розчинах 1-1 валентного електроліту

С, моль/л	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
τ_p , с	6·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁹	6·10 ⁻¹⁰

Із табл. 2.2 випливає, що час релаксації у концентрованих розчинах дуже малий, тобто релаксаційний ефект є суттєвим у достатньо розведених розчинах.

Урахування релаксаційного ефекту дозволило Онзагеру для 1-1 валентного електроліту отримати рівняння

$$\lambda_p = b_p \cdot \lambda^o \sqrt{C} \quad (2.14)$$

де λ_p – зменшення електропровідності розчину внаслідок релаксаційного гальмування, b_p – релаксаційний коефіцієнт, що дорівнює $8,2 \cdot 10^5 (\epsilon T)^{3/2}$ і для водного розчину при 25°C $b_p=0,23$.

Електрофоретичний ефект пов'язаний з тим, що центральний іон разом з молекулами розчинника рухається в електричному полі у напрямку протилежному руху іонної атмосфери. Отже рух центрального іона відбувається не у нерухомому середовищі, а у потоці зустрічних протиіонів, і його швидкість зменшується. Виникає гальмуюча сила, яка еквівалентна зростанню сил тертя молекул розчинника, які рухаються. Зміна електропровідності розчину λ_e , зумовлена електрофоретичним ефектом, визначається рівнянням

$$\lambda_e = b_e \sqrt{c}, \quad (2.15)$$

де $b_e = \frac{|z_i| e_o^3 N_A}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon kT} \right)^{1/2}$ – електрофоретичний коефіцієнт, η – коефіцієнт тертя, Н·с/м².

Для водного розчину при 25°C

$$b_e = 60,4 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} - \text{екв}} \left(\frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \right) \text{К}^{1/2} \left(\frac{\text{г} - \text{екв}}{\text{л}} \right)^{1/2} \right]$$

Таким чином, в розчині сильного електроліту виникають сили, що гальмують рух іонів і зменшують його еквівалентну електропровідність на величини λ_p і λ_e . Отже з урахуванням рівнянь (2.14) і (2.15) електропровідність сильного електроліту відповідає рівнянню Дебая-Онзагера:

$$\lambda = \lambda^o - b_p \lambda^o \sqrt{c} - b_e \sqrt{c}, \quad (2.16)$$

яке для водних розчинів має вигляд:

$$\lambda = \lambda^o - (0,23\lambda^o + 60,4 \cdot 10^{-4}) \sqrt{c}, \quad (2.17)$$

Рівняння (2.16) (2.17) збігаються за виглядом з емпіричним законом квадратного кореня Кальрауша (2.11). Вони теоретично пояснюють числове значення константи A цього рівняння.

2.3. Ефект Віна і дисперсія електропровідності

У 1927 р. Він виявив, що при дуже великих напруженостях електричного поля (більш 20–40 МВ/м) еквівалентна електропровідність розчину електроліту різко збільшується і при високих полях досягає своєї граничної величини (рис. 2.2).

Виявлений ефект суперечить закону Ома ($I = -\chi \text{ grad } \phi$), тому що з дослідів Віна виходило, що електропровідність розчину при високих напруженостях перестає бути сталою

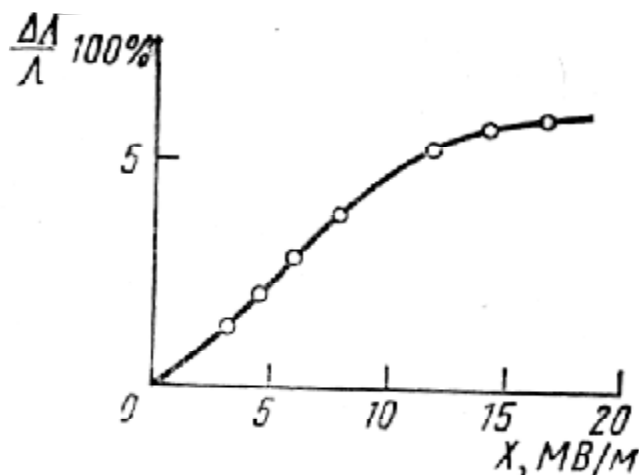


Рис. 2.2. Вплив напруженості електричного поля на електропровідність розчину MgSO_4

$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ – відносне зростання електропровідності

величиною. Теоретичне пояснення цьому явищу можна дати на основі теорії електропровідності Дебая–Онзагера. Дійсно, при великих напруженостях центральний іон починає рухатись з великою швидкістю. Якщо середню рухомість іона прийняти $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$, то при градієнті потенціалу $20 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ швидкість руху іона

$$V = u \cdot \text{grad } \phi = 5 \cdot 10^{-8} \cdot 20 \cdot 10^8 = 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \quad (2.18)$$

Тобто вона стає настільки великою, що за час релаксації іонної атмосфери центральний іон пройде шлях в декілька разів більший товщини іонної атмосфери. Так для 1-1 зарядного електроліту з концентрацією 10^{-4} моль/л час релаксації дорівнює $6 \cdot 10^{-7}$ с, а радіус іонної атмосфери $3,04 \cdot 10^{-8}$ м.

Відносне зміщення центрального іона

$$\frac{l_{\text{зміщ}}}{\frac{1}{\chi}} = \frac{V \cdot \tau_p}{\frac{1}{\chi}} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{3,04 \cdot 10^{-8}} \cong 20, \quad (2.19)$$

тобто центральний іон "вискакує" із іонної атмосфери. При цьому він стає вільним від старої атмосфери, а нова не встигає утворитись. Це веде до зникнення релаксаційного і електрофоретичного гальмування, і електропровідність добігає граничного значення. Напруженість електричного поля, при якій почне виявлятися ефект Віна, обчислюється за допомогою рівняння

$$\text{grad } \phi > \frac{1/\chi}{u \cdot \tau_p} \quad (2.20)$$

Для 1-1 зарядного водного розчину електроліту при кімнатній температурі рівняння (2.20) спрощується до

$$\text{grad } \phi > 4 \cdot 10^5 \sqrt{c} \quad (2.21)$$

де c – концентрація розчину, моль/л.

Отже, з (2.21) випливає, що для виявлення ефекту Віна у концентрованих розчинах необхідна більша напруженість поля, ніж у розведених.

Після відкриття Віна Дебай і Фалькенгаген передбачили існування ще одного ефекту. Суть його полягає в збільшенні електропровідності розчинів електролітів з частотою змінного електричного поля. Цей ефект називається ефектом Дебая–Фалькенгагена, або дисперсією електропровідності. При високих частотах:

$$\omega > 2\pi/\tau_p \quad (2.22)$$

іони в розчині не переміщуються, а лише здійснюють коливальний рух. Центральний іон не встигає вийти за межі іонної атмосфери, яка також не встигає помітно зруйнуватися і тільки коливається в напрямі, протилежному щодо руху центрального іону. У 10^{-4} М розчині 1-1 зарядного електроліту при $\tau_p = 0,6 \cdot 10^{-6}$ с це явище буде спостерігатись при частоті більше 10 МГц. В цьому разі релаксацийне гальмування зникає, і електропровідність розчину зростає. При високих частотах вона досягає значення, яке відрізняється від електропровідності при нескінченному розведенні, оскільки електрофоретичне гальмування залишається. В цьому випадку

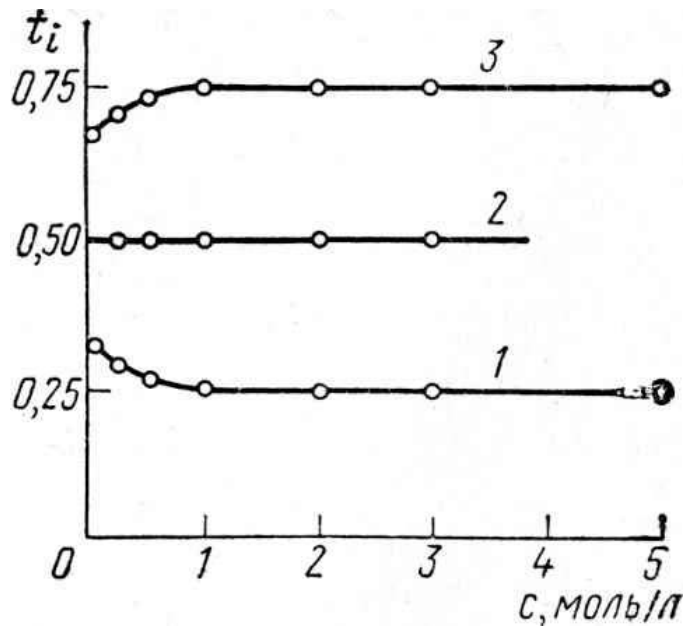


Рис. 2.3. Залежність чисел переносу іонів від концентрації розчинів
1 – t_+ у розчині LiCl; 2 – t_+ у розчині KCl; 3 – t_- у розчині LiCl.

$$\lambda = \lambda^0 - \lambda_e. \quad (2.23)$$

2.4. Числа переносу іонів

Еквівалентна електропровідність розчину складається з електропровідностей окремих видів іонів (див. рівняння 2.9). Щоб визначити іонні електропровідності (λ_+ , λ_-), треба знати частку струму, що переноситься даним сортом іонів. Ця частка називається числом переносу іонів (t_i).

Із (2.6), (2.7), (2.9) випливає

$$t_i = \frac{i_i}{i} = \frac{u_i}{\sum_i u_i} = \frac{\lambda_i}{\sum_i \lambda_i} \quad (2.24)$$

Взагалі для іонного провідника

$$\sum t_i = 1 \quad (2.25)$$

У розчині бінарного електроліту

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \text{ і } t_+ + t_- = 1 \quad (2.26)$$

Числа переносу змінюються з концентрацією розчину. У нескінченно розведених розчинах маємо граничні числа переносу (t_i^0). При зростанні концентрації виявляється міжйонна взаємодія, яка по різному впливає на рухливість катіона і аніона, і тому $t_i \neq t_i^0$, як показано на рис. 2.3.

З нього видно, що коли граничне число переносу більше від 0,5 (крива 1), то із зростанням концентрації спостерігається його збільшення, і навпаки, якщо менше від 0,5 (крива 3), то в міру збільшення концентрації воно стає ще меншим. Якщо $t_i^0 \cong 0,5$, то числа переносу не залежать від концентрації розчину (крива 2).

Залежність чисел переносу від концентрації описується рівнянням, яке отримано на основі теорії Дебая–Онзагера:

$$t_i = 0,5 + \frac{\lambda^o (t_i^0 - 0,5)}{\lambda \cdot \sqrt{c} - 2b_e \sqrt{c}}, \quad (2.27)$$

яке в цілому відповідає закономірностям, відображеним на рис. 2.3.

Звичайно числа переносу іонів дослідним шляхом визначають за допомогою метода Гітторфа і метода рухомої межі.

3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

3.1. Електрохімічний і гальвані-потенціали на межі електрод–розчин

Із хімічної термодинаміки відомо, що хімічний потенціал незаряджених частинок μ_i у розчині відповідає рівнянню:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T, j \neq i}, \quad (3.1)$$

де G – вільна енергія Гіббса, n – число молей частинок i -го сорту. Із (3.1) випливає

$$(\partial G)_{P,T} = \sum \mu_i dn_i \quad (3.2)$$

Якщо частинки заряджені, як це має місце у розчинах електролітів, то по аналогії з (3.1) і (3.2) можна ввести поняття електрохімічного потенціалу $\bar{\mu}_i$:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{P,T, j \neq i}, \quad (\partial \bar{G})_{P,T} = \sum_i \mu_i dn_i + F \sum_i Z_i \Phi_i dn_i \quad (3.3)$$

де \bar{G} – електрохімічна вільна енергія розчину, z_i – зарядове число частинки, ϕ_i – електричний потенціал у тій частині термодинамічної системи, де знаходяться частинки i -го сорту.

Другий додатак у правій частині рівняння (3.3) є зміна вільної енергії електростатичної взаємодії частинок i -го виду з електричним полем.

Після диференціювання рівняння (3.3) впливає:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (3.4)$$

Таким чином, електрохімічний потенціал це робота, яка витрачена на перенос 1 моля заряджених частинок певного сорту із нескінченості у вакуумі у дану точку фази.

Наприклад, для цинка зануреного у розчин своїх іонів, рівновага на межі метал-розчин відповідає рівнянню:



Електрохімічний потенціал іонів Zn^{2+} у розчині відповідно (3.4) дорівнює:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^p = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^p + z_{\text{Zn}^{2+}} F \phi^p \quad (3.6)$$

Позначка "p" при всіх символах у рівнянні (3.6) указує, що вони належать рідкій фазі.

Електрохімічний потенціал іонів цинку у металі

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{-M} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^M + z_{\text{Zn}^{2+}} F \phi^M \quad (3.7)$$

Позначка "M" указує на металічну фазу. Рівновага на межі метал-розчин відповідає рівнянню:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{-M} = \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^p \quad (3.8)$$

або з урахуванням (3.6) і (3.7):

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^M + z_{\text{Zn}^{2+}} F \phi^M = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^p + z_{\text{Zn}^{2+}} F \phi^p \quad (3.9)$$

Із рівняння (3.9) впливає:

$$\Delta_p^M \phi = \phi^M - \phi^p = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^p - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^M}{z_{\text{Zn}^{2+}} F} \quad (3.10)$$

де $\Delta_p^M \phi$ – гальвані-потенціал на межі метал-розчин, враховуючи, що для розчину

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^p = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o(p)} + RT \lg a_{\text{Zn}^{2+}}^p, \quad (3.11)$$

а для метала $\mu_{\text{Zn}^{2+}}^M = \text{const}$, маємо:

$$\Delta_p^M \varphi = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o(p)} - \text{const}}{z_{\text{Zn}^{2+}} F} + \frac{RT}{z_{\text{Zn}^{2+}} F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}^p, \quad (3.12)$$

або

$$\Delta_p^M \varphi = (\Delta_p^M \varphi)^o + \frac{RT}{z_{\text{Zn}^{2+}} F} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}^p$$

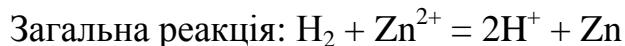
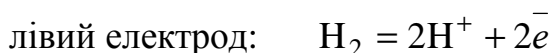
де $(\Delta_p^M \varphi)^o = \frac{\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{o(p)} - \text{const}}{z_{\text{Zn}^{2+}} F}$ – стандартний гальвані-потенціал між металом і розчином.

Гальвані-потенціал на межі метал-розчин неможливо визначити ні дослідним шляхом, ні обчислити, тому що це можливо тільки у межах однієї фази. Тому вводять поняття електродного потенціалу, який можна виміряти і обчислити.

Під ним розуміють електрорушійну силу електрохімічного кола, яке утворено стандартним водневим електродом і дослідним. Згідно міжнародній угоді у умовному запису цього кола водневий електрод завжди знаходиться ліворуч. Наприклад, для виміру електродного потенціалу цинкового електроду складають коло



При тиску водню $1,012 \cdot 10^5$ Па і середній активності HCl, що дорівнює 1, реакції на електродах записують так



Електрорушійна сила цього кола:

$$E = E_{\text{П}} - E_{\text{Л}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \quad (3.14)$$

де $E_{\text{П}}$ і $E_{\text{Л}}$ – потенціали правого і лівого електродів. Потенціал стандартного водневого електроду $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ при усіх температурах приймають рівним 0. Тоді рівняння (3.14)

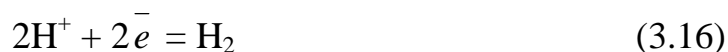
$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (3.15)$$

Електродні потенціали можуть бути позитивними і негативними.

3.2. Діаграми потенціал – рН (діаграми Пурбе)

Для характеристики термодинамічної стійкості електрохімічних систем у водневих середовищах дуже зручні діаграми потенціал-негативний логарифм активності водневих іонів (діаграми E–рН). Діаграми Пурбе дають змогу оцінити термодинамічно ймовірну поведінку металів у контакті з водними розчинами, установити межі потенціалів і рН, усереднені яких даний метал повинен бути стійкий, з'ясувати хімічну природу продуктів корозії, що перебувають у контакті з металом при даних значеннях потенціалів і рН. Нарешті, діаграми Пурбе дають обґрунтування деяких можливих методів захисту металів від корозії. Для побудови таких діаграм треба мати відомості про основні реакції можливі у системі метал-вода і залежність потенціалу від рН для них.

Основні окислювально-відновні реакції, перебіг яких термодинамічно можливий у воді, що контактує з киснем, зводяться до відновлення іонів водню



з рівноважним потенціалом при тиску водню 1 ат

$$E = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059 \text{ рН}, \quad (3.17)$$

або до відновлення кисню до води



з рівноважним потенціалом при тиску кисню 1 ат

$$E = E^o + \frac{0,059}{4} \lg[\text{H}^+]^4 \cdot P_{\text{O}_2} = E^o - 0,059 \text{ рН} \quad (3.19)$$

де E^o – стандартний потенціал кисневого електрода, що дорівнює 1,23 В.

Із рівнянь (3.17) і (3.19) випливає, що рівноважні потенціали реакцій (3.16) і (3.19) лінійно залежать від рН розчину, як показано на рис. 3.1 лініями 1 і 2.

Область вище лінії 1 відповідає розкладу води з утворенням кисню за реакцією (3.18). У зоні нижче лінії 2 відбувається розклад води з утворенням водню за реакцією (3.16). Між лініями 1 і 2 вода не повинна розкладатися, тут, навпаки, термодинамічно ймовірно її утворення з водню і кисню.

Приклад спрощеної діаграми Пурбе для системи цинк-вода приведений на рис. 3.2.

Рівноваги і потенціали, що відповідають лініям, означених цифрами на рис. 3.2:

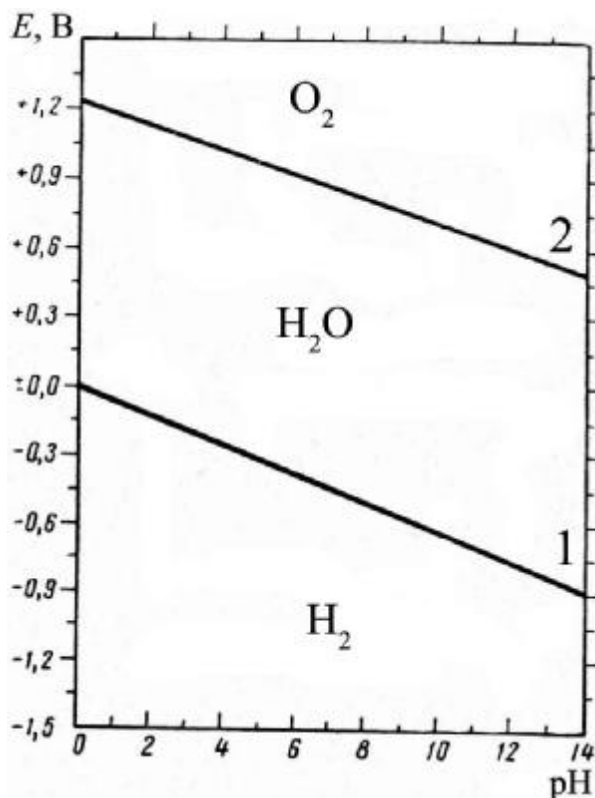


Рис. 3.1. Діаграма потенціал–рН для води

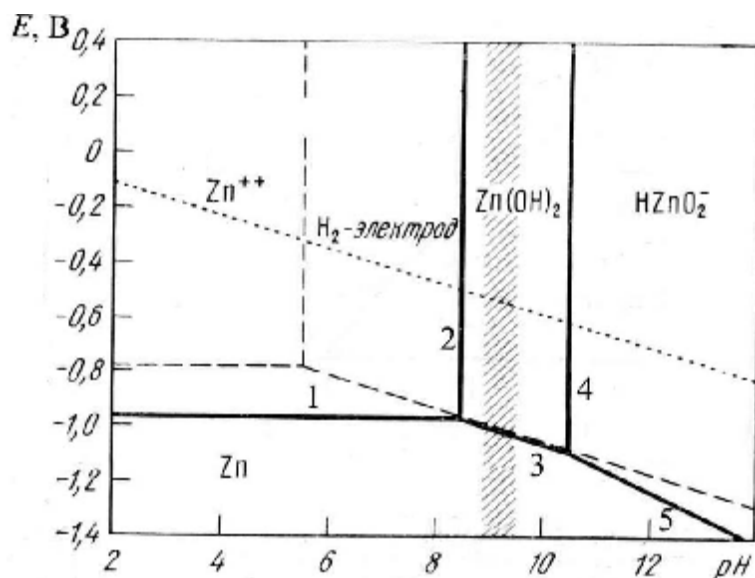
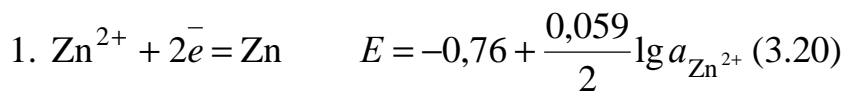


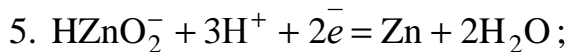
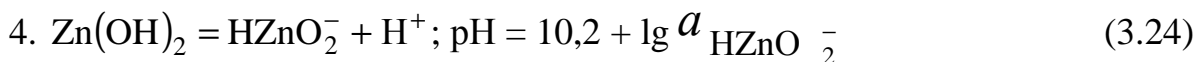
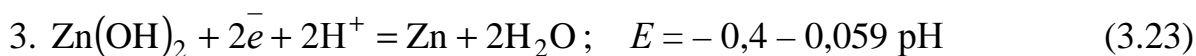
Рис. 3.2. Діаграма потенціал–рН для системи Zn – H₂O



Утворення твердого $\text{Zn}(\text{OH})_2$ відбувається при сталому рН і не залежить від потенціалу

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (3.22)$$

де K – константа рівноваги реакції (3.21),



$$E = 0,054 - \frac{3 \cdot 0,059}{2} \text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{HZnO}_2^-} \quad (3.25)$$

Нижче ліній 1-3-5 цинк не кородує у воді. У зонах вище ліній 1 і 5 цинк розчиняється за рівняннями (3.20) і (3.25). Вище лінії 3 цинк кородує і покривається твердим $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Використовуючи діаграми Пурбе, треба мати на увазі, що зроблені на їх основі висновки є лише термодинамічно найімовірнішими. У реальних умовах

не виключається відхилення від цих висновків, і процеси можуть бути через кінетичні обмеження іншими, ніж ті, що впливають із загальних термодинамічних співвідношень.

3.3. Електрорушійна сила електрохімічного кола і її зв'язок з термодинамічними функціями реакції

Різниця потенціалів на кінцях рівноважного електрохімічного кола називається електрорушійною силою (ЕРС). Для визначення ЕРС коло записують таким чином, щоб на лівому електроді відбувалось окислення, а на правому – відновлення. Тоді ЕРС вірно складеного кола завжди позитивна. Наприклад, при роботі цинк-мідного гальванічного елемента



перебіг реакцій на лівому електроді



на правому



Сумарна реакція, що відбувається:



В. Нернст дослідним шляхом установив залежність електродного потенціалу від концентрації (активності) речовин, яка для електродів елемента (3.26) має вигляд

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.31)$$

З урахуванням (3.31) ЕРС гальванічного елемента

$$E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3.32)$$

де $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0, E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ – стандартні потенціали мідного і цинкового електродів.

Рівняння (3.32) є перше рівняння електрохімічної термодинаміки.

Зміна вільної енергії Гіббса в гальванічному елементі (3.26), де відбувається оборотна реакція (3.29)

$$-\Delta G = nFE \quad (3.33)$$

де n – загальне число електронів, якими обмінюються цинковий і мідний електроди.

При перебігу реакції (3.29) в стандартних умовах, коли $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л, зміна стандартної вільної енергії

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (3.34)$$

Рівняння (3.34) це друге рівняння електрохімічної термодинаміки. Якщо взяти до уваги, що

$$-\Delta G^0 = RT \ln K_p \quad (3.35)$$

де K_p – константа рівноваги хімічної реакції, то її можна обчислити по дослідним значенням стандартного потенціалу:

$$\ln K_p = \frac{nF}{RT} E^0 \quad (3.35 a)$$

З урахуванням відомого у хімічній термодинаміці рівняння

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (3.36)$$

де ΔS – зміна ентропії речовин хімічної реакції, із (3.33) маємо

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3.37)$$

Підставимо (3.33) і (3.37) у рівняння Гіббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.38)$$

отримаємо третє фундаментальне рівняння електрохімічної термодинаміки

$$\Delta H = -nFE + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (3.39)$$

яке дозволяє обчислювати тепловий ефект (ΔH) хімічної реакції, що відбувається у рівноважному електрохімічному колі.

3.4. Мембранний потенціал і іоноселективні електроди.

Якщо два електроліти розділені мембраною, проникну не для всіх іонів, що присутні у розчинах, то між цими електролітами виникає рівноважна різниця потенціалів, яка називається мембранною або доннаною. Ф. Доннан першим почав вивчати рівноваги на напівпроникних мембранах (1911 р.).

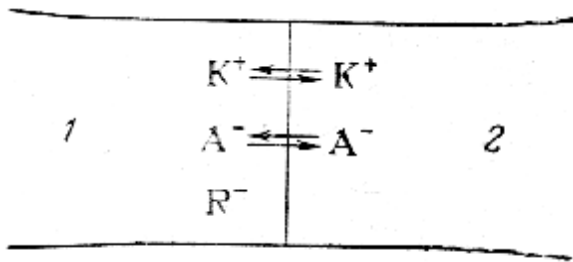


Рис. 3.3. Межа двох розчинів, розділених напівпроникною мембраною

На рис. 3.3 катіон K^+ і аніон A^- вільно перетинають мембрану. Органічний аніон R^- великого розміру не може переноситись із розчину 1 у розчин 2. Із умови електронейтральності випливає для розчину 1:

$$C_{K^+}^{(1)} = C_{A^-}^{(1)} + C_{R^-}^{(1)} \quad (3.40)$$

і для розчину 2:

$$C_{K^+}^{(2)} = C_{A^-}^{(2)} \quad (3.41)$$

Таким чином, у становищі рівноваги: 1) у розчині 1 концентрація рухомих катіонів K^+ більша концентрації рухомих аніонів A^- на величину C_{R^-} , 2) концентрація рухомих катіонів K^+ у першому розчині не дорівнює концентрації нерухомих аніонів R^- . Ці дві умови можуть виконуватися при рівновазі тільки тоді, коли

$$C_{K^+}^{(1)} > C_{K^+}^{(2)} \text{ і } C_{A^-}^{(1)} > C_{A^-}^{(2)} \quad (3.42)$$

тобто у розчині 1 існує надлишковий позитивний заряд відносно розчину 2. У розчині 2 є компенсуючий негативний заряд. Так виникає доннанова мембранна різниця потенціалів.

У рівноважних умовах: $\mu_{K^+}^{(1)} = \mu_{K^+}^{(2)} ; \mu_{A^-}^{(1)} = \mu_{A^-}^{(2)}$ (3.43)

Беручи до уваги, що $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$, із (3.43) маємо

$$\mu_{K^+}^{(1)} + F\phi^{(1)} = \mu_{K^+}^{(2)} + F\phi^{(2)} \quad (3.44)$$

$$\mu_{A^-}^{(1)} - F\phi^{(1)} = \mu_{A^-}^{(2)} - F\phi^{(2)}, \quad (3.45)$$

де $\phi^{(1)}, \phi^{(2)}$ внутрішні потенціали розчинів 1 і 2.

Додаючи (3.44) і (3.45) маємо

$$\mu_{K^+}^{(1)} + \mu_{A^-}^{(1)} = \mu_{K^+}^{(2)} + \mu_{A^-}^{(2)} \quad (3.46)$$

Приймаючи до уваги, що $\mu_i = \mu_i^o + RT \lg a_i$ і $\mu_i^{o(1)} = \mu_i^{o(2)}$ із (3.46) випливає рівняння мембранної рівноваги

$$a_{K^+}^{(1)} \cdot a_{A^-}^{(1)} = a_{K^+}^{(2)} \cdot a_{A^-}^{(2)}, \quad (3.47)$$

або

$$\frac{a_{K^+}^{(1)}}{a_{K^+}^{(2)}} = \frac{a_{A^-}^{(2)}}{a_{A^-}^{(1)}} \quad (3.48)$$

Мембранну різницю потенціалів (потенціалів Доннана) можна отримати підстановкою (3.48) в одне із рівнянь (3.44), чи(3.45)

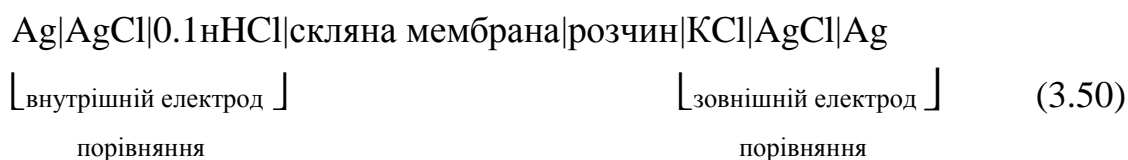
$$E_D = \phi^{(1)} - \phi^{(2)} = \frac{\mu_{K^+}^{(2)} - \mu_{K^+}^{(1)}}{F} = \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{K^+}^{(2)}}{a_{K^+}^{(1)}} = \frac{RT}{F} \lg \frac{a_{A^-}^{(1)}}{a_{A^-}^{(2)}} \quad (3.49)$$

Напівпроникними мембранами можуть бути діафрагми з дуже вузькими порами непрохідними для великих частинок. Окрім цього, це може бути скло проникне тільки для окремого сорту катіонів, або іоніти-органічні полімолекулярні речовини, що мають у своєму складі нерухливі іоногенні групи $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2\text{Cl}$ (зв'язані з матрицею), які можуть обмінюватись з розчином рухливими іонами H^+ або Cl^- . Матрицю із іоногенними групами можна розглядати як одну фазу, а розчин як другу фазу.

Напівпроникні мембрани для одного сорту іонів використовують для визначення цих іонів в аналітичній хімії. В цьому випадку їх називають іоноселективними електродами. Уперше іоноселективний електрод для визначення рН запропонував М. Крамер (1906 р.). Зараз він називається скляним електродом.

Скляна мембрана проникна для катіонів (зокрема іонів H^+). Аніони скла $(\text{SiO}_3^{2-})_x$ нерухомі і створюють матрицю. Усередину мембрани заливають стандартний розчин 0,1 М НСІ з відомим рН, в який занурений внутрішній електрод порівняння. Іоноселективний електрод занурюють у розчин, рН якого визначають.

Загальна схема електрохімічного кола:



На обох межах скло-розчин установлюється рівновага



і виникають потенціали:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{(1)}}{a_{\text{H}^+}^{(1)}_{\text{скло}}} \quad \text{і} \quad E_2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{(2)}}{a_{\text{H}^+}^{(2)}_{\text{скло}}} \quad (3.52)$$

Різниця мембранних потенціалів

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{(2)}_{\text{скло}}}{a_{\text{H}^+}^{(1)}_{\text{скло}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{(1)}}{a_{\text{H}^+}^{(2)}} = E_{\text{ас}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^{(1)}}{a_{\text{H}^+}^{(2)}} \quad (3.53)$$

де $a_{\text{H}^+}^{(1)}$ і $a_{\text{H}^+}^{(2)}$ – активність іонів H^+ у дослідному і стандартному розчинах, $E_{\text{ас}}^{\circ}$ – потенціал асиметрії, що зумовлений деякою відмінністю фізичних і хімічних властивостей обох боків мембрани.

Якщо не брати до уваги потенціал асиметрії, то рівняння (3.53) подібне до (3.49). Активність іонів водню у внутрішньому розчині 2 є стала і (3.53) має вигляд

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{(1)} \quad (3.54)$$

де $E^{\circ} = E_{\text{ас}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{(2)}$ – стандартний потенціал для даного скляного електроду.

У загальному випадку скляна мембрана обмінюється не тільки катіонами H^+ , але і іншими катіонами, наприклад Na^+ .



Рівновага (3.55) охоплює невеликі по товщині поверхневі шари по два боки мембрани. Електропровідність між цими шарами забезпечують іони Na^+ .

Для рівноваги (3.55) можна записати потенціал скляного електроду

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (K \cdot a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}), \quad (3.56)$$

де $K = \frac{a_{\text{H}^+,\text{скло}} \cdot a_{\text{Na}^+,\text{розч}}}{a_{\text{H}^+,\text{розч}} \cdot a_{\text{Na}^+,\text{скло}}}$ – коефіцієнт селективності скла.

Якщо Ka_{H^+} значно більша ніж a_{Na^+} , то потенціал скляного електроду залежить тільки від активності іонів H^+ . При $a_{\text{Na}^+} \gg Ka_{\text{H}^+}$ електрод селективний до іонів Na^+ і може бути використаний для визначення концентрації іонів Na^+ .

4. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР НА МЕЖІ ЕЛЕКТРОД-РОЗЧИН

Перебіг окислювально-відновного електрохімічного процесу має місце на межі поділу двох фаз електрод-розчин. Швидкість процесу залежить від будови цієї межі. Будова межі впливає також на стійкість колоїдних систем, на електрокінетичні і електрокапілярні явища.

4.1. Виникнення подвійного електричного шару

При зануренні, наприклад, цинкової пластини у 0,1 М розчин $ZnSO_4$ іони цинка залишають метал і поверхня пластинки заряджається електронами негативно. Це відбувається тому, що електрохімічний потенціал іонів цинка у металі більше, ніж у розчині. До поверхні металу притягуються позитивні іони цинка і в становищі рівноваги на межі виникає рівноважний гальвані-потенціал. Його величина залежить від природи металевого електроду і активності іонів металу у розчині (див. рівняння 3.13).

Утворюється так званий подвійний електричний шар, подібний до зарядженого плоского конденсатора.

При зануренні срібної пластинки у 0,1М розчин $AgNO_3$, навпаки, іони срібла переходять із розчину на поверхню метала, тому що $\bar{\mu}_{Ag^+}^{(M)} < \bar{\mu}_{Ag^+}^{(p)}$. При цьому поверхня заряджається позитивно, а до неї із розчину притягуються негативні іони NO_3^- .

4.2. Моделі будови подвійного електричного шару.

Перша кількісна теорія будови подвійного електричного шару на межі метал розчин запропонована Гельмгольцем (1853 р.). За Гельмгольцем подвій-

ний шар можна уподібнити плоскому конденсатору, як показано на рис. 4.1 для срібного електрода, зануреного у розчин своєї солі $AgNO_3$.

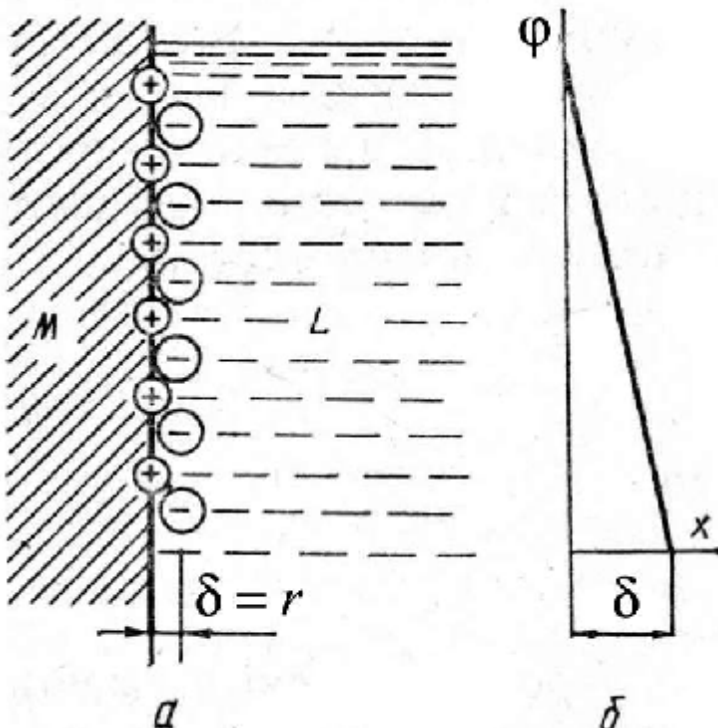


Рис. 4.1. Будова подвійного електричного шару за Гельмгольцем.

a – молекулярна картина;
 b – зміна потенціалу від поверхні металу (M) вглиб розчину (L).

Товщина подвійного шару δ (відстань між обкладками конденсатора) прирівнюється до радіуса іонів r . Теорія Гельмгольца дала правильні значення ємності подвійного шару (для ртутного електрода ємність дорівнює у середньому $0,2 \text{ Фм}^{-2}$) і його товщини, яка практично збігається з розмірами іонів ($3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Проте теорія Гельмгольца не пояснювала вплив потенціалу електрода і складу розчину на ємність. Вона повинна розглядатися лише як перше наближення до дійсності.

Пізніше Гуї (1910 р.), Чапмен і Грем (1913 р.) зазначили, що прийняте в теорії Гельмгольца фіксоване розміщення іонів у подвійному шарі насправді неможливо, бо, крім електростатичних сил між металом і іонами, на іони повинні діяти також сили теплового молекулярного руху. При накладанні цих двох сил іони в розчині повинні розподілятися відносно поверхні металу дифузно (рис. 4.2).

Таким чином, електричний шар за Гуї–Чапменом складається із двох частин: щільної товщиною δ і дифузній, який відповідає потенціал ψ' (пси-прим). Пси-прим потенціал управляє підходом іонів до щільної частини електричного шару, а $(\phi - \psi')$ переносом заряду через подвійний шар. Важливо, що потенціал ϕ не залежить від будови подвійного шару. Товщину дифузної частини можна обчислити подібно до обчислення радіуса іонної атмосфери у теорії сильних електролітів Дебая–Гюккеля.

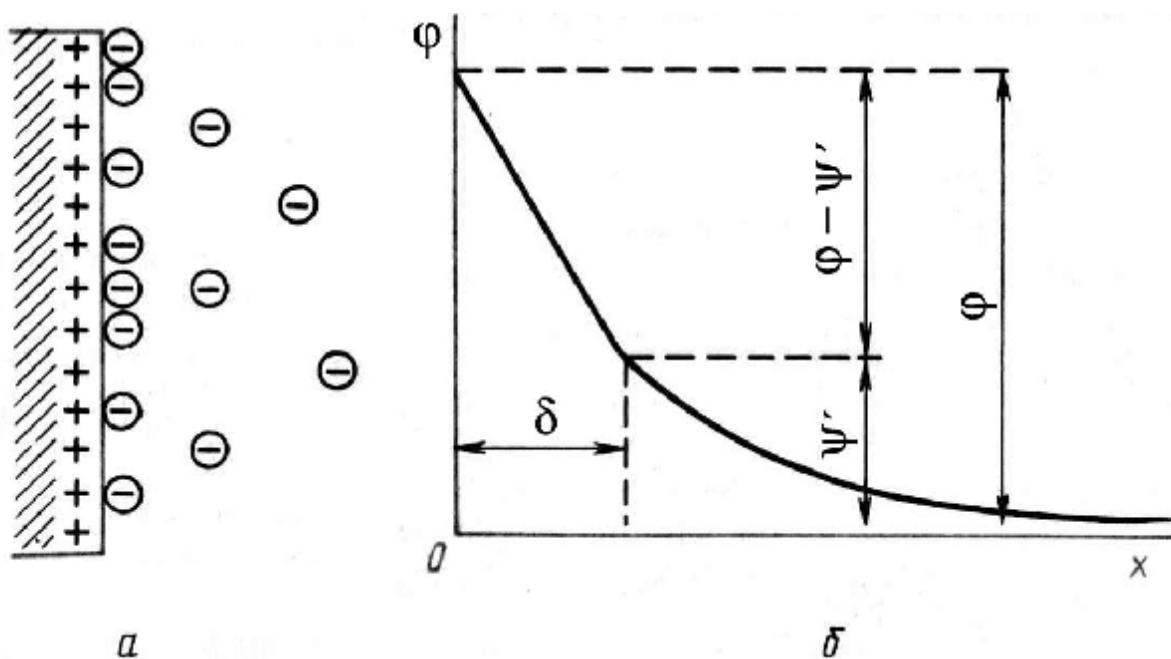


Рис. 4.2. Дифузна модель подвійного електричного шару за Гуї–Чапменом
a – молекулярна картина;
b – зміна потенціалу від поверхні металу вглиб розчину.

$$\delta = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot RT}{4\pi F^2 \sum_i z_i^2 c_i}} \quad (4.1)$$

У 1-1 валентних електролітах товщина дифузної частини подвійного шару складає $(10-100) \cdot 10^{-10}$ м. Із рівняння (4.1) випливає, що товщина подвійного шару зменшується при збільшенні іонної сили і концентрації розчину. У концентрованих розчинах електролітів (0,2–1 моль/л) це веде до зникнення іонної атмосфери.

Теорія Гуї–Чапмена не може пояснити зміну знаку ψ' -потенціала і перезаряд поверхні метала із зміною складу розчину.

Це стало можливо за допомогою адсорбційної теорії подвійного електричного шару, яку запропонував Штерн (1924 р.). Штерн вважав, що певна частина іонів утримується поблизу поверхні поділу метал-електроліт, утворюючи гелмгольцівську конденсовану обкладку подвійного шару з товщиною, що відповідає середньому радіусу іонів електроліту. Усі інші іони подвійного шару розподіляються дифузно, як в моделі Гуї–Чапмена. Головне припущення Штерна те, що в щільній частині подвійного шару іони утримуються за рахунок не тільки електростатичних сил, а й сил специфічної адсорбції, які є силами некулонівського походження. Тому в розчинах, що містять поверхнево-активні іони, їх кількість у щільній частині шару може бути не еквівалентною заряду поверхні метала, а перевищувати його на певну величину. Отже, за Штерном, треба розрізняти дві моделі подвійного електричного шару, одна з яких стосується

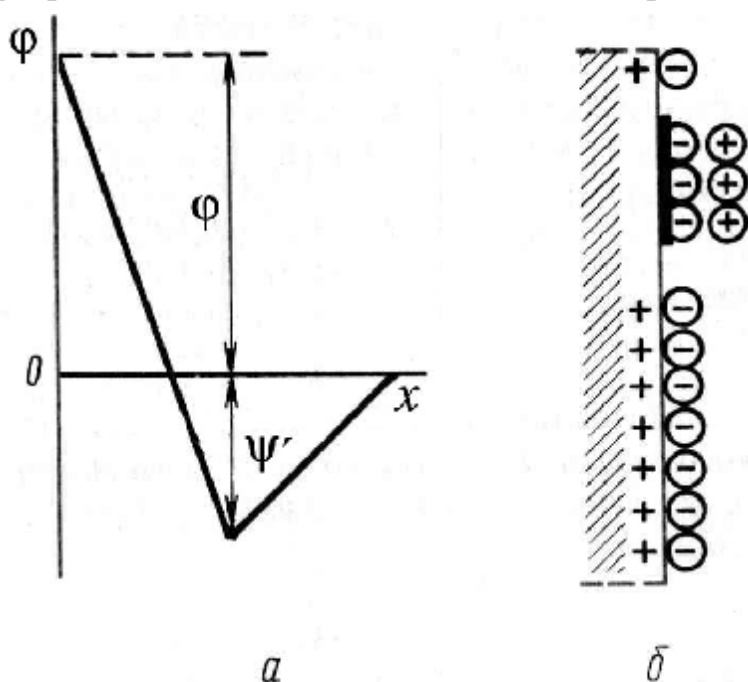


Рис 4.3. Дифузна модель подвійного електричного шару за Штерном

розчинів поверхнево-інактивних електролітів (дифузна модель), друга-розчини, що містять іони, які специфічно адсорбуються.

З моделі, наведеної на рис. 4.3, випливає, що в розчинах поверхнево-активних електролітів ψ' -потенціал не тільки не збігається із загальним стрибком потенціалу, а може відрізнятись від нього і за знаком.

4.3. Електрокапілярні явища

Електрокапілярні явища відображають зв'язок між поверхневим натягом і різницею потенціалів на межі двох фаз. Графічно цей зв'язок виражається у вигляді електрокапілярних кривих. Уперше електрокапілярні явища вивчав на межі ртуті і водних розчинів електролітів Ліппман (1875 р.), який використав з цією метою сконструйований ним капілярний електрометр (рис. 4.4). При зніманні електрокапілярних кривих за допомогою капілярного електрометра на ртутний мікроелектрод, який міститься в капілярі й контактує з розчином А, подається потенціал і вимірюється висота стовпчика ртуті, що утримується в скляній трубці над ртутним меніском і міткою у капілярі. Потенціал на межі між розчином і ртуттю в капілярі задається накладанням певної електрорушійної сили E на електрохімічну систему, в якій одним електродом є капілярний електрод, а другим-електрод порівняння Б.

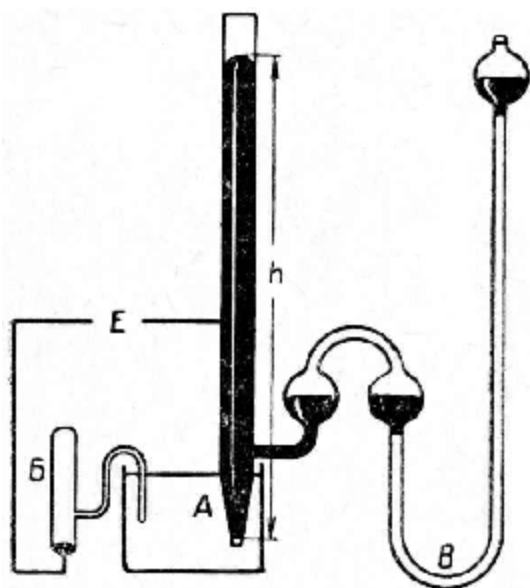


Рис. 4.4. Капілярний електрометр Ліппмана

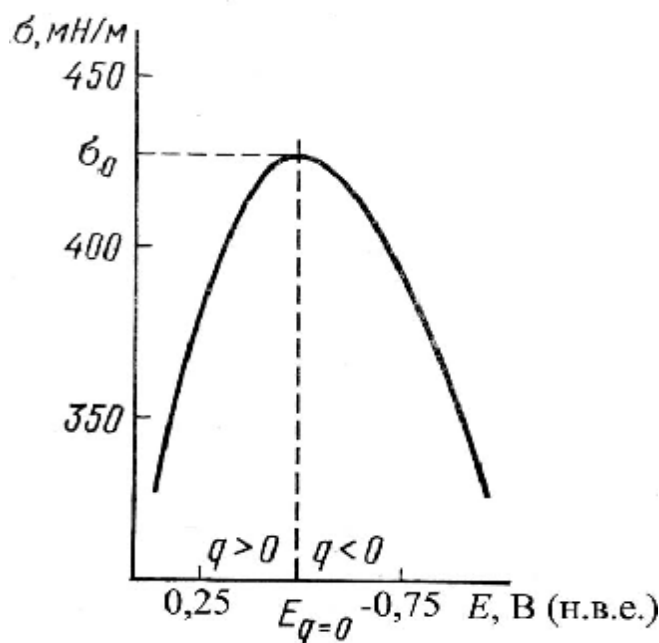


Рис. 4.5. Електрокапілярна крива ртутного електроду у 1н. розчині Na_2SO_4

Поверхневий натяг на межі ртуть-розчин вимірюється висотою стовпчика ртуті h , яка необхідна для утримання ртутного меніска на мітці. Вимірюючи висоту h при різних значеннях потенціалу, розраховують поверхневий натяг σ за рівнянням

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2}, \quad (4.2)$$

де r – радіус капіляра; g – прискорення сили ваги; ρ – густина ртуті.

Для ряду розбавлених розчинів поверхнево-інактивних електролітів (Na_2SO_4 , KNO_3 , NaF , KOH) форма електрокапілярної кривої майже не залежить від природи електроліту й близька до параболи (рис. 4.5).

Максимум на кривій спостерігається при одному й тому самому значенні потенціалу, який лежить між $-0,19$ до $-0,21$ В за водневою шкалою. Поверхневий натяг у точці максимуму також мало змінюється й становить $0,42$ – $0,43$ Н/м.

Електрокапілярна крива в інактивному електроліті добре описується першим рівнянням Ліппмана

$$q_{\text{Hg}} = \left[\frac{\partial \sigma}{\partial (-E)} \right]_{a_i}, \quad (4.3)$$

яке встановлює зв'язок між поверхневим натягом σ , потенціалом E і питомим зарядом на межі ртуть-розчин q_{Hg} . Із (4.3) випливає можливість визначення величини і знаку заряду поверхні ртуті по дослідній електрокапілярній кривій.

У точці максимуму $q_{\text{Hg}} = 0$ (оскільки $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial (-E)} \right]_{a_i} = 0$), тобто поверхня ртуті не заряджена і поверхневий натяг максимальний (рис. 4.5). Потенціал, який відповідає максимуму електрокапілярної кривої називається потенціалом нульового заряду. Він залежить від природи металу (табл. 4.1)

Таблиця 4.1

Потенціал нульового заряду для різних металів

Метал	Cu	Hg	Pb	Cd
$E_{q=0.(\text{н.в.с})}$, В	0,09	-0,19	-0,69	-0,89

Ліворуч і праворуч від точки максимуму поверхневий натяг ртуті зменшується. На висхідній вітці $\left[\frac{\partial \sigma}{\partial (-E)} \right]_{a_i} > 0$ і відповідно (4.3) поверхня ртуті за-

ряджена позитивно, $q_{\text{Hg}} > 0$. На низхідній вітці $\left[\frac{\partial \delta}{\partial(-E)} \right]_{a_i} < 0$, $q < 0$ і поверхня

ртуті заряджена негативно. Поява на поверхні ртуті частинок одного знаку веде до їх відштовхування, розтягання поверхні і зменшенню поверхневого натягу.

Поверхнево-активні речовини (ПАР) будь-якого виду знижують поверхневий натяг на межі ртуть-розчин. Це явище описується рівнянням ізотерми адсорбції Гіббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_E, \quad (4.4)$$

де Γ – адсорбція, c – концентрація поверхнево-активної речовини.

Із рівняння (4.4) випливає, що позитивна адсорбція (надлишкова концентрація) спостерігається при $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_E < 0$, тобто супроводжується зменшенням поверхневого натягу. Таким чином, в області потенціалів, де має місце адсорбція ПАР, електрокапілярні криві повинні знаходитись нижче кривих, отриманих у відсутності специфічної адсорбції.

На рис. 4.6 а показаний вплив адсорбції катіонів тетраетиламонію

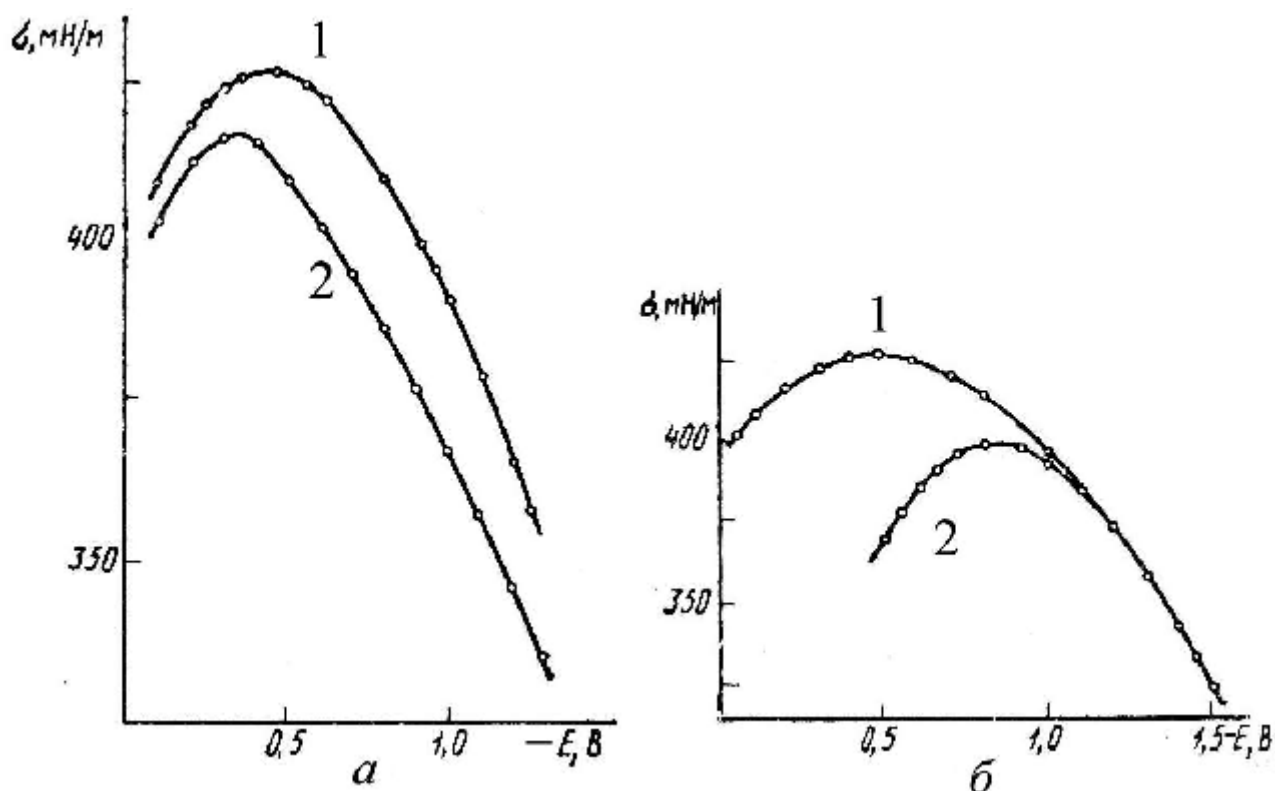


Рис. 4.6. Вплив поверхнево-активних речовин на електрокапілярні криві на ртуті
 а – розчин Na_2SO_4 1) у відсутності ПАР; 2) у присутності катіонів $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$;
 б – розчин Na_2SO_4 1) у відсутності ПАР; 2) у присутності аніонів Γ^- .

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ на форму електрокапілярної кривої.

Наявність іонів тетраетиламонію зсуває максимум електрокапілярної кривої у бік позитивніших значень потенціалу і зменшує поверхневий натяг. Особливо помітно це при потенціалах більш негативних, ніж потенціал точки максимуму. Після досягнення достатньо позитивних потенціалів ефект дії катіона зникає.

Наявність поверхнево-активних аніонів (Γ , Br^- , Cl^- , S^{2-}) зміщує максимум електрокапілярної кривої в бік більш негативних значень потенціалів і (особливо в області потенціалів, що містяться зліва від точки максимуму) зменшує поверхневий натяг (рис. 4.6 б).

При достатньо негативних потенціалах ефект цих аніонів зникає й електрокапілярні криві зливаються одна з одною.

5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КІНЕТИКА

При проходженні електричного струму через електрохімічну систему, окрім хімічних перетворень на електродах, змінюються її електричні характеристики такі, як електродні потенціали. При цьому в електролізері електрична напруга більша, ніж електрорушійна сила, а в джерелі струму навпаки напруга менша за електрорушійну силу. Тому електрична потужність, що витрачає електролізер при певному струмі, більше теоретично необхідної, а потужність, що віддає джерело струму, менше за теоретично можливу. Тобто в обох випадках маємо утрату електричної потужності електрохімічної системи. Причину цих утрат треба шукати у відхиленні електродних потенціалів при проходженні струму від рівноважних значень.

Відхилення потенціалу електрода, що знаходиться під струмом, від свого рівноважного значення називається електродною поляризацією.

$$\Delta E = E_p - E, \quad (5.1)$$

де ΔE – електродна поляризація; E_p – рівноважний потенціал, E – потенціал електрода під струмом. Прийнято катодний струм (i_k) і катодну поляризацію (ΔE_k) вважати позитивними, а анодний струм (i_a) і анодну поляризацію (ΔE_a) негативними.

Зрозуміло, що поляризація є шкідливе явище, яке треба намагатись зменшити. Насамперед, поляризація залежить від величини струму, і залежність її

від струму називають поляризаційною характеристикою електрохімічної системи. Електрохімічна кінетика й займається вивченням цієї характеристики.

5.1. Види електродної поляризації

Будь-який електродний процес являє собою гетерогенну реакцію, що складається з ряду послідовних стадій, головні з яких:

I. Подання речовини до електроду → II. Електрохімічний розряд (іонізація) → III. Відведення продукту реакції від електроду

У загальному випадку мають місце і інші стадії: хімічні реакції у об'ємі розчину або на поверхні електроду, утворення нової фази, адсорбція на поверхні електроду. Відомо, що швидкість складної послідовної реакції визначається швидкістю найповільнішої з її послідовних стадій.

Щоб керувати швидкістю електрохімічної реакції необхідно виявити лімітуючу стадію і знати закономірності, яким вона підкоряється.

Стадії I і III пов'язані з переносом речовини і керуються законами дифузійної кінетики. Поляризація, що викликана уповільненням цих стадій, називається концентраційною (дифузійною) поляризацією ΔE_d . Поляризація, що пов'язана з уповільненням переносу зарядженої частинки через межу електрод-розчин, називається перенапругою або перенапругою електронного переходу.

5.2. Концентраційна поляризація в умовах лімітуючої стадії масопереносу

Електродний процес, швидкість якого лімітується швидкістю переносу електроактивної речовини, називається оборотнім. Речовина може транспортуватись до електроду за допомогою дифузії, міграції і конвекції.

Рушійною силою дифузії є градієнт концентрації (активності), який завжди існує при перебігу електродних процесів. Міграція-це перенос іонів під дією електричного поля. При надлишку індиферентного електроліту міграція незначна. Конвекція – це перенос речовини разом з потоком розчинника під впливом перемішування розчину. Вона не знищує дифузію, а співіснує разом з нею.

Розглянемо основні положення дифузійної кінетики у відсутності міграції і конвекції на прикладі електролізу розчину, що містить AgNO_3 .

На катоді відбувається реакція осаду срібла



Припустимо, що усі іони Ag^+ , які досягають катода, миттєво розряджаються, тобто лімітуючою стадією є дифузія. Густина катодного струму можна знайти за допомогою першого основного рівняння дифузійної кінетики:

$$i = -zF(j_{\text{д}})_{x=0} = zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.3)$$

де $j_{\text{д}}$ – дифузійний потік іонів Ag^+ при $x = 0$. Знак мінус у рівнянні (5.3) відповідає позитивному струму.

Друге рівняння дифузійної кінетики (рівняння Нернста)

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg C_{\text{Ag}^+} \quad (5.4)$$

дійсне в цьому випадку і при проходженні струму, тому що електродна рівновага $\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$ не порушується із-за великої швидкості переносу електрона. Але поблизу від електрода утворюється збіднений іонами Ag^+ шар, товщи-

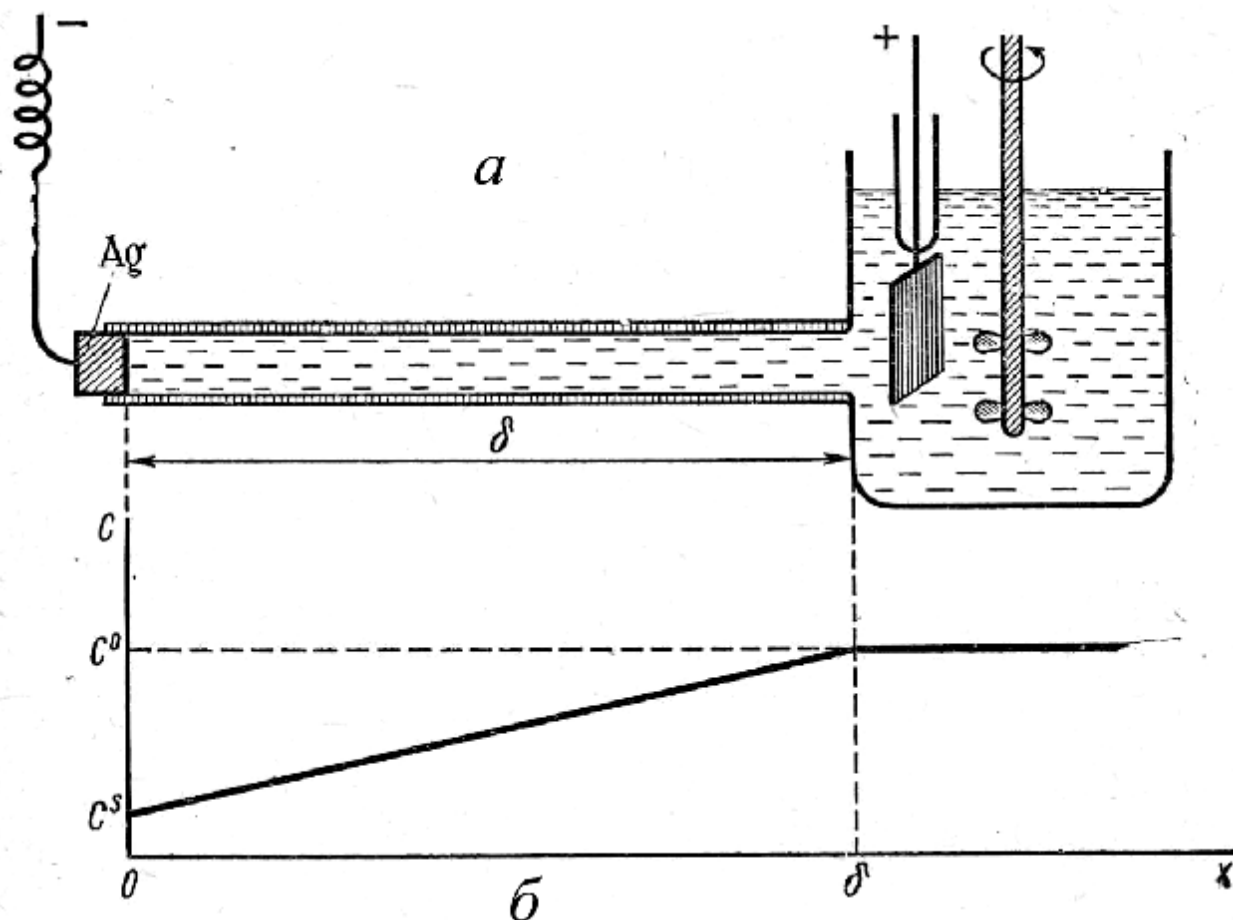


Рис. 5.1. Схема приладу, що моделює стаціонарну дифузію (а) і розподіл концентрації іонів Ag у дифузійному шарі в умовах стаціонарної дифузії (б)

ною δ , в якому концентрація іонів срібла зменшується від C^0 при $x \geq \delta$ до C^S при $x = 0$. Цей шар називається дифузійним (не плутати з дифузним шаром).

Для визначення потенціалу електроду під струмом треба в рівняння Нернста (5.4) підставити концентрацію C^S на поверхні електрода

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg C^S \quad (5.5)$$

У початковому рівноважному стані електродний потенціал був

$$E_p = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg C^0 \quad (5.6)$$

Таким чином, причиною відхилення електродного потенціалу під струмом від рівноважного потенціалу E_p є відміна C^S від C^0 .

$$\Delta E = E_p - E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^0}{C^S} \quad (5.7)$$

Для обчислення дифузійної поляризації необхідне знання концентрації на поверхні електроду. У загальному випадку вона визначається розподілом концентрації іонів Ag^+ у дифузійному шарі за допомогою третього основного рівняння дифузійної кінетики.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.8)$$

У частковому випадку стаціонарної дифузії рішення рівняння (5.8) спрощується. Наприклад, можна здійснити умови стаціонарної дифузії іонів срібла за допомогою устаткування (див. рис. 5.1 а).

Для обмеження конвекції при перемішуванні розчину катод розташовують у капілярі. Розподіл концентрації іонів срібла в умовах стаціонарної дифузії приведений на рис. 5.1 б). Стаціонарна дифузія відповідає такій умові:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (5.9)$$

З урахуванням (5.9) із рівняння (5.8) випливає

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C^0 - C^S}{\delta} \quad (5.10)$$

і густина катодного струму із (5.3)

$$i = zFD \frac{C^0 - C^S}{\delta} \quad (5.11)$$

Струм i може зростати тільки до певної межі, коли концентрація іонів Ag^+ на поверхні електрода (C^S) добігає нуля. Цьому відповідає густина граничного дифузійного струму i_d :

$$i_d = zFD \frac{C^0}{\delta} \quad (5.12)$$

Для знаходження співвідношення C^0/C^S у рівнянні (5.7) поділимо (5.11) на (5.12)

$$\frac{i}{i_d} = \frac{C^0 - C^S}{C^0} = 1 - \frac{C^S}{C^0}, \quad (5.13)$$

відкіля

$$1 - \frac{i}{i_d} = \frac{C^S}{C^0} \quad (5.14)$$

Підставимо (5.14) у (5.7)

$$\Delta E = -\frac{0,059}{z} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (5.15)$$

Рівняння (5.16) називається рівнянням концентраційної поляризації в умовах стаціонарної дифузії. При $i_k = i_d$ $\Delta E_k \rightarrow \infty$. На практиці катодна поляризація не зростає до нескінченності, тому що електродний потенціал добігає наступного можливого катодного процесу.

5.3. Концентраційна поляризація в умовах конвективної дифузії. Полярографія

В 1922 р. чеський вчений Я. Гейровський запропонував для проведення хімічного аналізу і хімічних досліджень ртутний краплинний електрод, який є основою полярографії. Найпростішу полярографічну установку показано на рис. 5.2.

Ртуть із резервуара 1 капає через ртутний краплинний електрод 2 (скляний капіляр) із швидкістю 20–30 краплин за хвилину. Краплини ртуті на кінці капіляра служать катодом, поверхня якого весь

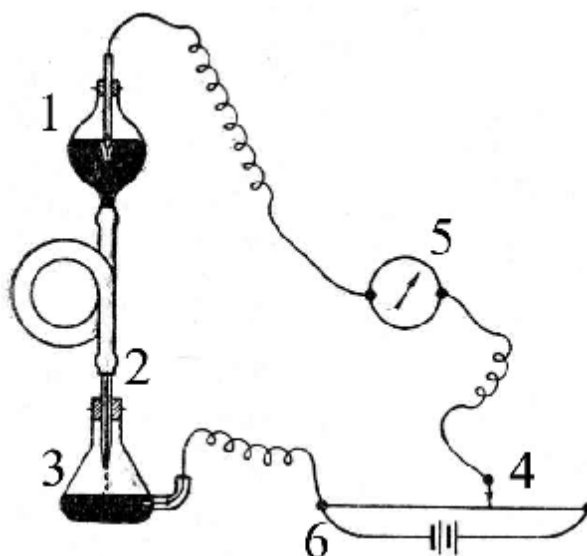


Рис. 5.2. Схема полярографічної установки

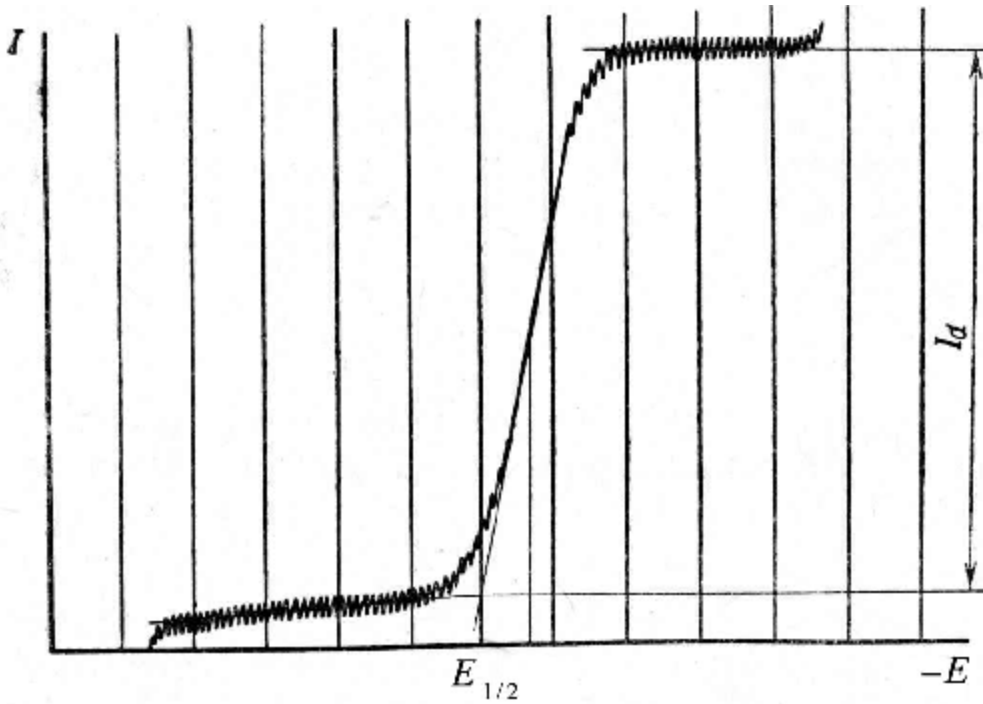


Рис. 5.3. Типова полярограма

час відновлюється. Шар ртуті 3 на дні посудини служить анодом. Напруга від джерела току 6 змінюється за допомогою реостата 4. Струм вимірюється гальванометром 5. Якщо в розчині є один вид частинок, здатних відновлюватися на ртутному електроді, то виходить наведена на рис. 5.3 крива, яка називається полярографічною хвилею.

У зв'язку з тим, що поверхня ртутної краплини в процесі її формування зростає від дуже малої величини, дифузійний струм також періодично змінюється, як показано на рис. 5.4.

Середня густина струму описується рівнянням

$$i_d = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C^0 - C^s), \quad (5.16)$$

де m – маса ртуті, що витікає з капіляра за секунду, C^0 і C^s – концентрації в

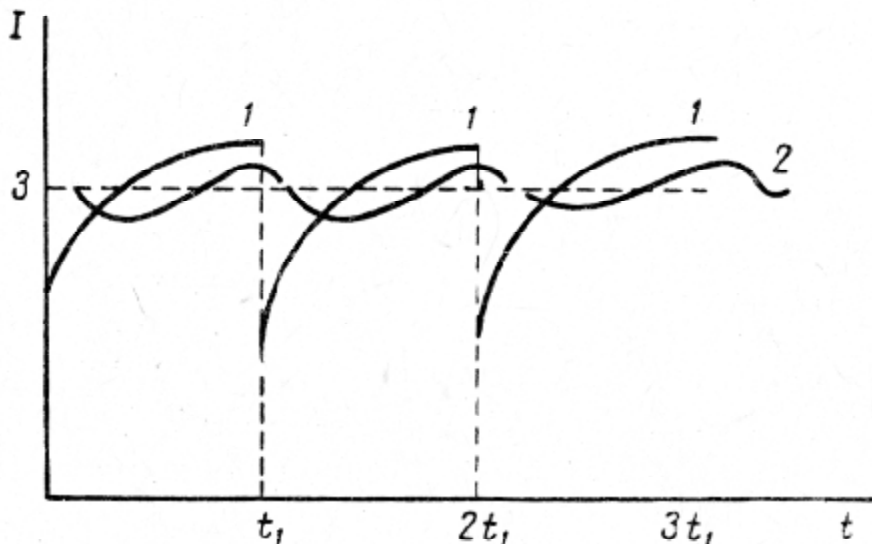


Рис. 5.4. Зміна струму на ртутному краплинному електроді

об'ємі розчину і біля поверхні ртутної краплини. Коли концентрація відновлюваних частинок біля поверхні ртутної краплини C^S дорівнюватиме нулю, дифузійний ступ дорівнюватиме граничному струмові

$$i_d = 6,29 \cdot 10^{-3} zFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C^O \quad (5.17)$$

За допомогою рівняння (5.17) можна визначити число електронів, що беруть участь в електродній реакції, коефіцієнти дифузії і концентрацію речовини, що відновлюється.

Якісний полярографічний аналіз ґрунтується на рівнянні Гейровського–Ільковича, яке описує полярографічну хвилю (рис. 5.3)

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \quad (5.18)$$

де $E_{1/2}$ – потенціал півхвилі, який відповідає випадку, коли $i = i_d/2$. $E_{1/2}$ не залежить від концентрації відновлюваної речовини, а визначається природою цієї речовини. Тому потенціал півхвилі є основою якісного полярографічного аналізу.

5.4. Перенапряга сповільненого переносу заряду

До будь-якого електродного процесу обов'язково входить одна чи кілька стадій, на яких частинки або приєднують до себе електрони, або втрачають їх. Саме ці стадії є специфічно електрохімічними. Першим можливість повільного перебігу такої електрохімічної стадії відзначив Р. Коллі (1880 р.). Якщо електрохімічний акт обмежує швидкість усього електродного процесу, то спостережуване зміщення потенціалу під струмом називається часто перенапрягою сповільненого переносу заряду, або перенапрягою сповільненого розряду

$$\Delta E = \eta = E_p - E \quad (5.19)$$

М. Фольмер і Т. Ердей-Груз (1930 р.), пізніше А. Фрумкін (1933) уперше запропонували теорію сповільненого розряду іонів водню. Потім вона була поширена на інші електродні процеси.

Розрядження іонів водню на електроді відбувається за реакцією



Припустимо, що швидкість цієї реакції визначається повільною стадією приєднання чи втрати електрона. Швидкість катодного i_k і анодного i_a процесів можна описати кінетичними рівняннями

$$i_k = zF\overset{\cdot}{k}C_{H_3O} ; i_a = zF\overset{\cdot}{k}C_{H_{адс}} \quad (5.21)$$

де $\overset{\cdot}{k}$ і $\overset{\cdot}{k}$ – константи швидкості прямого і зворотного процесів.

Загальна швидкість електродного процесу

$$i = i_k - |i_a| = zF\overset{\cdot}{k}C_{H_3O^+} - zF\overset{\cdot}{k}C_{H_{адс}} \quad (5.22)$$

При зміщенні потенціалу електрода від рівноважного значення в негативному напрямку $E_p - E = \eta_k$ із (5.22) випливає що $i_k > |i_a|$, і загальний струм $i > 0$ є катодним струмом. При зміщенні потенціала від рівноважного значення в позитивному напрямку $E_p - E = \eta_a$ загальний струм є анодним струмом іонізації $H_{адс}$, тому що $i_k < |i_a|$.

У стані рівноваги (без струму) $E = E_p$, загальний струм $i = 0$. Тоді із (5.22) випливає

$$i_k = |i_a| = i_0, \quad (5.23)$$

де i_0 – густина струму обміну.

Струм обміну це швидкість катодного і зворотного йому анодного процесів при рівноважному потенціалі E_p .

Відповідно з рівнянням Арреніуса константи швидкості прямої (катодної) і зворотної (анодної) реакцій

$$\overset{\cdot}{k} = \bar{A}_{exp} \left(-\frac{\bar{U}}{RT} \right) \quad (5.24) \quad \text{і} \quad \bar{k} = \bar{A}_{exp} \left(-\frac{\bar{U}}{RT} \right) \quad (5.25)$$

де \bar{A} і \bar{A} – сталі величини для прямої і зворотної реакцій, \bar{U} і \bar{U} – енергії активації катодної і анодної реакцій.

Особливістю електрохімічної стадії є те, що її енергія активації залежить від потенціалу. Можна припустити, що її можна розкласти на хімічну U_0 і електричну U_e складові

$$U = U_0 \pm U_e \quad (5.26)$$

Хімічна складова відповідає тому випадку, коли електродний потенціал дорівнює нулю, тобто вона не залежить від потенціалу. Електрична складова енергії активації U_e залежить від потенціалу. Якщо потенціал негативний, то швидкість прямої катодної реакції повинна зростати, а швидкість зворотної (анодної) реакції знижується пропорційно до зміни електричної складової енер-

гії активації. Таким чином знак "+" у (5.26) відповідає катодному процесу, а – знак "-" – анодному. Енергія електричного поля zFE розподіляється між двома окремими реакціями. Коефіцієнт розподілу α , який характеризує частку енергії подвійного електричного шару, що діє на пряму реакцію, має назву коефіцієнта переносу. Припустивши згідно з цим, що на пряму реакцію припадає частка енергії α , а на зворотну $(1 - \alpha)$, рівняння (5.27) можна записати для катодної і анодної реакцій

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + \alpha zFE \quad (5.27)$$

$$\bar{U} = \bar{U}_0 + (1 - \alpha)zFE \quad (5.28)$$

Підстановка (5.27), (5.28) відповідно у (5.25) і (5.26) приводить

$$\bar{k} = \bar{A} \exp\left(-\frac{\bar{U}_0}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) = \bar{k}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) \quad (5.29)$$

$$\bar{k} = \bar{A} \exp\left(-\frac{\bar{U}_0}{RT}\right) \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha)zFE}{RT}\right] = \bar{k}_0 \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha)zFE}{RT}\right] \quad (5.30)$$

де $k_0 = A \exp(-U_0/RT)$ – константа швидкості у відсутності електричного поля ($E = 0$).

З урахуванням (5.29), (5.30) і (5.22) загальна швидкість електричного процесу описується рівнянням Фольмера:

$$i = zF \bar{k}_0 C_{H_3O} \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) - zF \bar{k}_0 C_{H_{ad}} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha)zFE}{RT}\right], \quad (5.31)$$

яке є основним рівнянням теорії сповільненого розряду.

Для будь-якої реакції



рівняння (5.31) запишеться у загальній формі

$$i = zF \bar{k}_0 C_{Ox} \exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right) - zF \bar{k}_0 C_{Red} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha)zFE}{RT}\right] \quad (5.33)$$

При рівноважному потенціалі E_p зовнішній струм дорівнює нулю, а через електрод проходять два протилежних струми однакової величини, що дорівнює густині струму обміну i_0 (рівн. 5.23). Його можна знайти із (5.33)

$$i_0 = zF \bar{k}_0 C_{Ox} \exp\left(-\frac{\alpha zFE_p}{RT}\right) = zF \bar{k}_0 C_{Red} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \alpha)zFE_p}{RT}\right] \quad (5.34)$$

Виразимо швидкість електродної реакції (5.32) через густину струму обміну. Для цього поділимо кожний член рівняння (5.33) на відповідний член рівняння (5.34)

$$\frac{i}{i_o} = \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}(E_p - E)\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)z F}{RT}(E_p - E)\right] \quad (5.35)$$

Візьмемо до уваги, що $E_p - E = \eta$ тоді (5.35) прийме вигляд

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5.36)$$

Рівняння (5.36) є найбільш уживаною формою рівняння Фольмера. З рівняння (5.36) випливають окремі важливі випадки:

1. Електродний потенціал лише трохи відхиляється від рівноважного значення, перенапряга відповідає нерівності $\eta \ll RT/zF$. У цьому випадку кожен експонент рівняння (5.36) можна розкласти в ряд і обмежитися лише двома першими членами:

$$\exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) = 1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT}; \quad \exp\left[\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right] = 1 + \frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}. \quad (5.37)$$

Тоді

$$\eta = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{i}{i_o}. \quad (5.38)$$

Рівняння (5.38) указує на те, що в області малих перенапряг спостерігається лінійна залежність η і i .

2. Електродний потенціал істотно відхиляється від рівноважного значення, через систему проходить значний струм, а перенапряга відповідає нерівності $\eta \gg RT/zF$. У цьому випадку можна знехтувати другим доданком у (5.36) і визначити струм як функцію потенціалу

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (5.39)$$

або

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln i_o + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (5.40)$$

Якщо ввести позначення

$$a = -\frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_o; \quad v = -\frac{2,3RT}{\alpha z F}, \quad (5.41)$$

то (5.40) можна переписати в такому вигляді

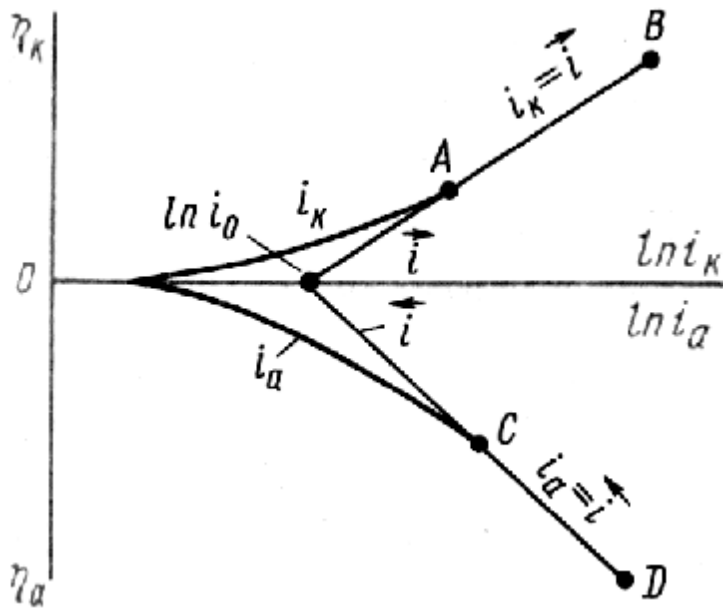


Рис. 5.5. Поляризаційні криві для уповільнених стадій розрядження–іонізації

$$\eta = a + v \lg i \quad (5.42)$$

Рівняння (5.42) відоме як формула Тафеля (1905 р.): величини a і v називаються тафелівськими сталими.

Поляризаційні криві катодного і анодного процесів у напівлогарифмічних координатах відповідно до рівняння (5.39) мають вигляд (рис. 5.5).

Вітки AB і CD – прямі лінії, переріз яких з віссю абсцис, дозволяє визначити струм обміну.

6. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

Електричні явища, які виникають на межі поділу рідкої і твердої фаз при їх відносному русі, називаються електрокінетичними. Вони виникають тоді, коли одна фаза диспергована в іншій, тобто в мікрогетерогених системах. Розрізняють чотири групи електрокінетичних явищ: електроосмос, електрофорез, потенціал течії та потенціал осадження. Електроосмос і електрофорез винайшов Ф. Рейс (1808 р.). Якщо на електроди, занурені у воду, яка поділена діафрагмою (рис. 6.1 а) із піску подати електричне поле, то рівень води у правому коліні, де міститься негативний електрод, буде вище, ніж у лівому. Це явище має назву електроосмос.

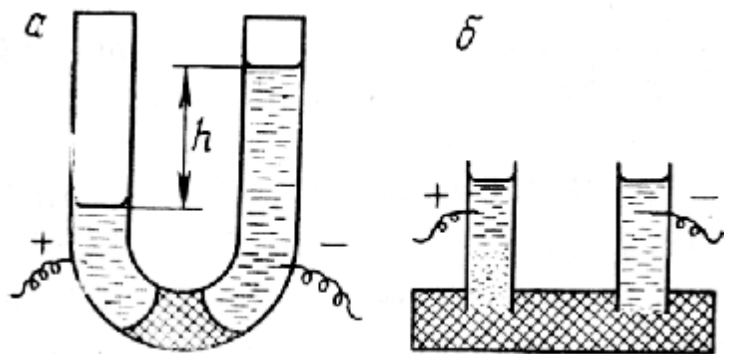


Рис. 6.1. Схематичне зображення дослідів з електроосмосу (а) і електрофорезу (б)

Якщо у вологу глину занурити дві скляні трубки, в яких містяться вода й електроди (рис. 6.1 б), і подати електричне поле, то поблизу лівого електроду з'являться частинки глини. Вода у правій трубці залишається прозорою. Тобто відбувається перенос твердих частинок глини до позитивного електроду. Це явище називається електрофорезом.

При продавлюванні рідини скрізь пористу діафрагму із глини, піску, графіта, по два боки якої містяться два електроди, між ними виникає різниця потенціалів, яка називається потенціалом течії (Квінке, 1859 р.). Це явище оборотне електроосмосу. При осадженні піску між двома електродами, що містяться у воді на різній висоті, теж виникає різниця потенціалів, яка зветься потенціалом осадження (Дорн, 1880 р.). Це явище оборотне електрофорезу. Зрозуміло, що саме існування електрокінетичних явищ свідчить про те, що в місці контакту твердого тіла і рідини є подвійний електричний шар, а тверде тіло і рідина мають протилежні заряди.

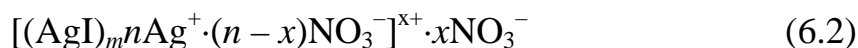
6.1. Теорія електрокінетичних явищ

Будова подвійного шару на межі дисперсна частинка–розчин визначається природою частинки і концентрацією іонів у розчині. Так будова частинок мало розчинених сполук, які не виявляють кислих або основних властивостей визначається складом розчину. Згідно з правилом Фаянса–Панета на поверхні такої твердої частинки із розчину адсорбуються насамперед ті іони, що входять в її склад. Наприклад, частинки золю AgI у розчині KI мають будову



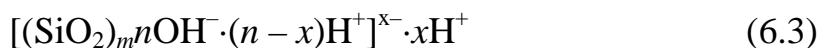
Таку частинку називають міцелою. Усередині міцели міститься агрегат основної речовини $(\text{AgI})_m$. На поверхні агрегату знаходяться потенціалвизначальні іони $n\Gamma$. Агрегат разом з цими іонами утворюють ядро міцели. Іони $(n - x)\text{K}^+$ у щільній частині подвійного шару називаються протиіонами. Гранулу оточують протиіони дифузного шару $x\text{K}^+$. В цілому міцела електронейтральна, а гранула заряджена, в даному випадку – негативно. Іони усередині гранули міцно зв'язані з поверхнею твердої частинки $(\text{AgI})_m$.

Частина AgI у розчині AgNO_3 має будову

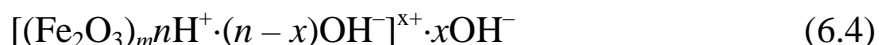


де потенціалвизначальними є іони $n\text{Ag}^+$ і гранула заряджена позитивно.

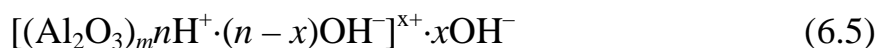
Знак заряду поверхні частинок оксидів у водному розчині в тій чи іншій області рН визначається кислотно-основними властивостями оксидів. Потенціалвизначальними іонами можуть бути іони H^+ або OH^- . Наприклад, гідроксид кременю має яскраво вираженні кислі властивості. Тому у широкій області рН ($pH > 2$) його поверхня заряджена негативно



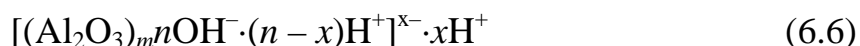
Гідроксид заліза виявляє основні властивості, що обумовлює позитивний заряд його поверхні



Особливо величина рН розчину впливає на знак і величину заряду амфотерних оксидів. Оксид алюмінію в кислому середовищі виявляє основні властивості і має позитивно заряджену поверхню



У лужному середовищі він має кислі властивості і його поверхня заряджена негативно



Таким чином, електрофоретичний ефект, що спостерігається у дослідах Рейса (рис. 6.1 б) пояснюється тим, що легкі частинки гідрозоля глини заряджені негативно (див. рівняння 6.3) і переносяться до позитивного електрода. У дослідах по електроосмосу важкі частинки піщаної діафрагми, заряджені позитивно, залишаються нерухомими, а до негативного електроду переносяться рухомі гідратовані іони водню.

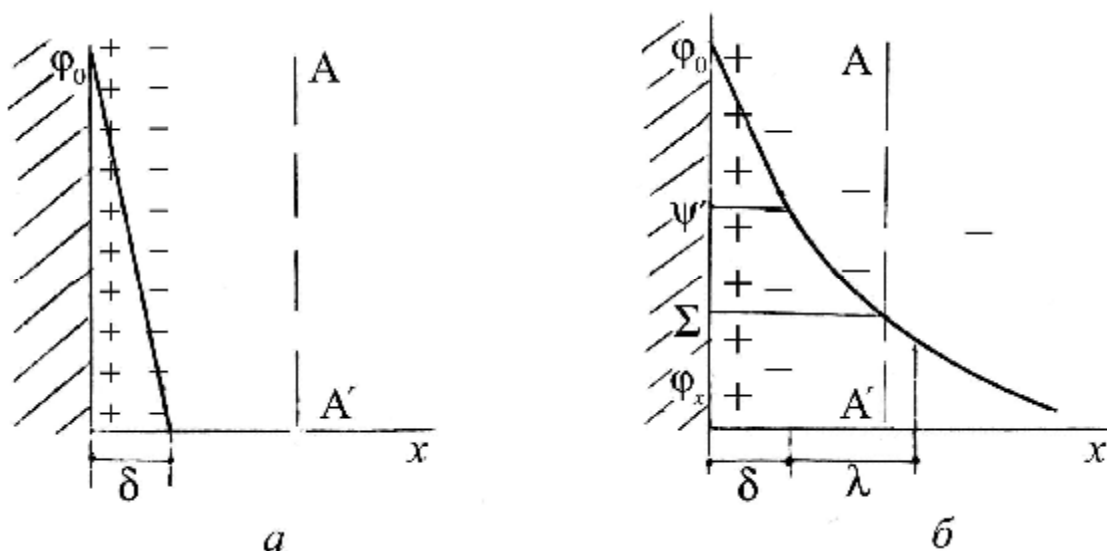


Рис. 6.2. Будова подвійного електричного шару на міцелі за моделями Гельмгольца-Перрена (а) і Гуї-Чапмена (б)

AA' – площина ковзання; σ – щільна частина подвійного шару; λ – дифузна частина подвійного шару.

Будова подвійного електричного шару, наприклад, на міцелі, утвореній AgI в надлишку AgNO₃ показана на рис. 6.2 а).

На межі тверда частинка-розчин розміщені два ряди різноіменних іонів: позитивні потенціалвизначальні іони Ag⁺ на відстані, що дорівнює їх радіусу і прилеглі до них протиіони NO₃⁻. Товщина електричного шару δ має молекулярний розмір. Потенціал у межах шару знижується лінійно до нуля.

Електрокінетичні явища, викликані відносним переміщенням фаз, пояснюються розривом подвійного електричного шару по площині ковзання рідини відносно твердої фази і виникнення на ній різниці потенціалів. По гідродинамічним уявленням площина ковзання знаходиться на відстані десятків-сотень молекулярних шарів, як умовно показано на рис. 6.2 а).

При плоскій моделі будови подвійного шару різниця потенціалів у площині ковзання дорівнює нулю і ця модель не пояснює причину електрокінетичних явищ.

Причини їх утворення може пояснити дифузна модель Гуї–Чапмана (рис.6.2 б).

Із-за теплового руху електричний шар має розмиту будову, і усі протиіони знаходяться в дифузній частині з потенціалом ψ'. Товщина дифузної частини може бути визначена подібно до радіусу іонної атмосфери навколо центрального іона в теорії сильних електролітів Дебая–Гюккеля.

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{4\pi F^2 \sum_i c_i z_i^2}} \quad (6.7)$$

Потенціал у будь-якій точці дифузного шару

$$\phi_x = \psi' e^{-\chi x} \quad (6.8)$$

де χ – оборотна величина радіуса іонної атмосфери, ψ' – потенціал на межі щільної і дифузної частин подвійного шару.

При x = 1/χ = λ рівняння (6.8) має вигляд

$$\phi_\lambda = \psi'/e \quad (6.9)$$

Таким чином, товщина дифузного шару відповідає відстані, на якій його потенціал зменшується у e разів. Значення λ для розведених розчинів електролітів складає десятки-сотні нанометрів і набагато більше за розміри молекул і іонів. Наприклад, для 1-1-валентних водних розчинів електролітів з концентрацією 10⁻¹, 10⁻³, 10⁻⁵ моль/л при 298К λ дорівнює 1, 10, 100 нм відповідно. Пло-

щина ковзання AA звичайно проходить через дифузний шар, тому тверда частинка і рідина виявляються протилежно зарядженими. Потенціал, що виникає на площині ковзання при відриву частини дифузного шару, називається електрокінетичним потенціалом або ζ (дзета)-потенціалом. Саме виникнення ζ -потенціалу є причиною електрокінетичних явищ.

Величина цього потенціалу тісно пов'язана з товщиною дифузного шару. Усі фактори, що впливають на товщину дифузного шару, викликають зміну електрокінетичного потенціалу. Так, відповідно рівняння (6.7) товщина дифузного шару зменшується з ростом концентрації і заряду іонів. При цьому спостерігається зменшення ζ -потенціалу.

Зростання температури сприяє розмиванню дифузного шару і збільшенню його товщини. Зменшення діелектричної проникності розчину зменшує товщину дифузного шару і величину ζ -потенціалу.

Положення площини ковзання залежить від швидкості руху фаз, в'язкості середовища, природи фаз. Тому від них залежить і величина електрокінетичного потенціалу.

Електрокінетичний потенціал також залежить від специфічної адсорбції, на що уперше звернув увагу Штерн (1924 р.). Специфічна адсорбція протиіонів може не тільки зменшити ζ -потенціал, але змінити його знак і викликати перезарядження поверхні твердої частинки, як це впливає з рис. 6.3.

Специфічна адсорбція катіонів змінює знак ζ -потенціалу (поверхневий потенціал ϕ негативний, а ζ -потенціал – позитивний) і знак заряду міцели на позитивний.

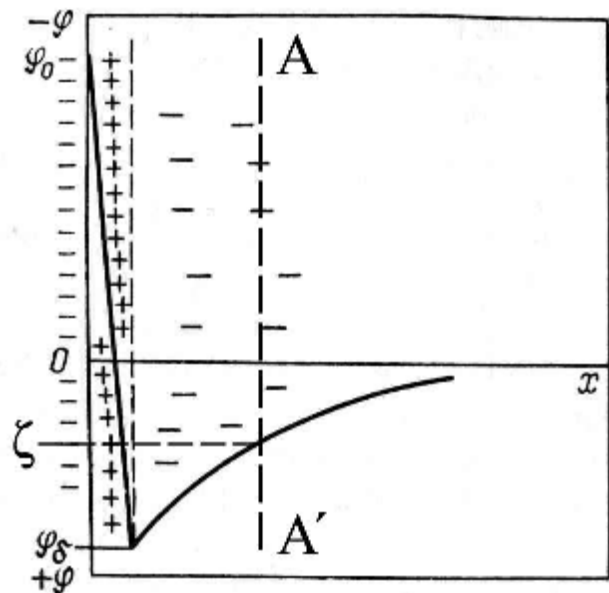


Рис. 6.3. Зміна потенціалу поверхні міцели внаслідок специфічної адсорбції катіонів
AA' – площина ковзання.

6.2. Визначення ζ -потенціалу

Величину і знак ζ -потенціалу визначають дослідним шляхом за допомогою електрофорезу або електроосмосу.

Напряг руху частинок дисперсної фази у електричному полі можна спостерігати у седиментаційно стійких дисперсних системах. При накладенні на таку систему зовнішньої різниці потенціалів відбувається розрив подвійного електричного шару по площині ковзання, частинка набуває певний заряд і переміщується до відповідного електрода.

Електрофорез зручно вивчати за допомогою прилада, який наведено на рис. 6.4.

Прилад складається із V-подібної трубки, в коліна якої містяться електроди. Трубки заповнюють дослідним зольом, на поверхню якого наливають контактну рідину, яка має однакову з зольом електропровідність. На електроди накладають напругу. Через певні відрізки часу відзначають рівень зольової рідини в обох колінах. Швидкість переносу частинок дисперсної фази визначається величиною електрокінетичного потенціалу і може бути обчислена по рівнянню Гельмгольца–Смолуховського

$$u = \frac{\epsilon_a E}{\eta} \cdot \zeta, \quad (6.10)$$

де u – швидкість електрофоретичного переносу, м/с; ϵ_a – абсолютна діелектрична проникність розчину (для води $7,17 \cdot 10^{-10}$ Ф/м); E – напруженість електричного поля, В/м; η – динамічна в'язкість розчину (для води при 20°C $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с); ζ – електрокінетичний потенціал, В.

По експериментальним значенням u і E обчислюють ζ

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\epsilon_a \cdot E} = \frac{\eta}{\epsilon_a} \cdot u_e \quad (6.11)$$

де $u_e = u/E$ – електрофоретична рухомість частинок твердої фази, $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Електрофоретична рухомість використовується для порівняння здатності до електрофорезу різних зольованих частинок. У водних середовищах це величини порядку 10^{-8} $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ близькі до рухомості іонів.

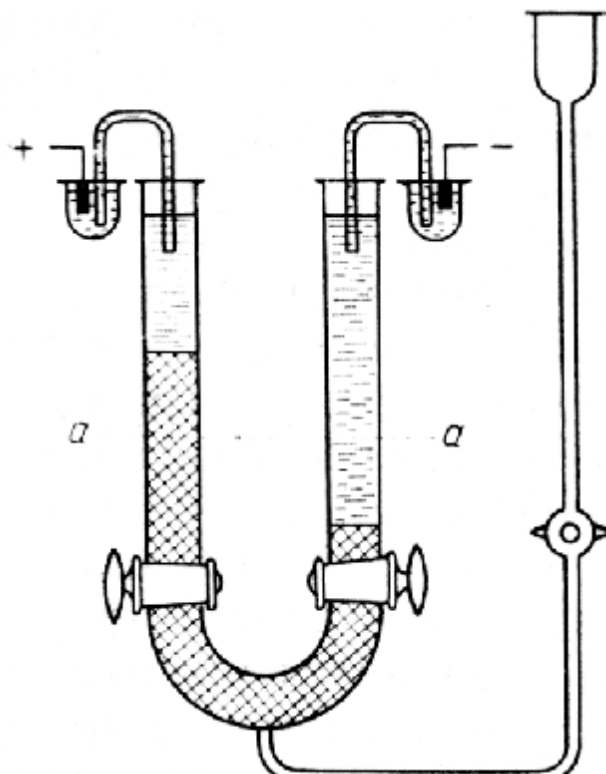


Рис. 6.4. Прилад для вивчення електрофорезу

Для обчислення ζ -потенціалу на частинках, що знаходяться у розчинених водних розчинах при 20°C можна користуватись співвідношенням:

$$\zeta = 1,42 \cdot 10^6 u_e \quad (6.12)$$

Звичайно величини ζ -потенціалу складають десятки мілівольт. Їх використовують для вивчення явищ адсорбції, адгезії, агрегативної стійкості дисперсних систем.

Література

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия.-М.: Высшая школа. 1987. — 295с.
2. Л.І. Антропов. Теоретична електрохімія. -Київ. Либідь. 1993.-540 с.
3. А.Г. Стромберг, Д.П. Семенченко. Физическая химия.-М.: Высшая школа. 1988.-496 с.
4. Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.-М.: Химия. 1989.-464 с.
5. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высшая школа. 1975.-416 с.

Зміст

ПЕРЕДМОВА	3
1. РІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	4
1.1 Термодинамічний метод визначення міжчастинкових взаємодій у розчинах електролітів	5
1.2 Стандартний стан розчинів електролітів	7
1.3 Іонна сила розчинів електролітів	8
1.4 Теорія сильних електролітів	9
1.5 Обчислення коефіцієнта активності	13
1.6 Розвиток теорії Дебая–Гюккеля	15
2. НЕРІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	17
2.1 Класична теорія електропровідності Арреніуса.....	17
2.2 Теорія електропровідності сильних електролітів Дебая-Онзагера.....	19
2.3. Ефект Віна і дисперсія електропровідності	21
2.4 Числа переносу іонів	23
3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	24
3.1 Електрохімічний і гальвані-потенціали на межі електрод-розчин	24
3.2 Діаграми потенціал -рН (діаграми Пурбе)	27
3.3 Електрорушійна сила електрохімічного кола.....	29
3.4 Мембранний потенціал і іоноселективні електроди.....	30
4. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР НА МЕЖІ ЕЛЕКТРОД– РОЗЧИН ЕЛЕКТРОЛІТУ	33
4.1 Виникнення подвійного електричного шару	34
4.2 Моделі будови подвійного електричного шару.....	34
4.3 Електрокапілярні явища.....	37
5 ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КІНЕТИКА	40
5.1 Види електродної поляризації	41
5.2 Концентраційна поляризація в умовах лімітуючої стадії масопереносу	41
5.3 Концентраційна поляризація в умовах конвективної дифузії. Полярографія	44
5.4 Перенапруга сповільненого переносу заряду	46
6. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА	50
6.1 Теорія електрокінетичних явищ.....	51
6.2 Визначення електрокінетичного потенціалу	54
ЛІТЕРАТУРА.....	56

Навчальне видання

Тисячний Владислав Петрович

ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Конспект лекцій

Тем. план 2004, поз. 9

Підписано до друку

Формат

Папір. друк

Друк плоский. Облік-вид. арк.

Умов. друк. арх

Тираж 100 пр.

Замовлення №

Національна металургійна академія України
49060, Дніпропетровськ 5, пр. Гагаріна, 4.

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ