

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Г.Г. Тульський, В.М. Артеменко, С.Г. Дерібо

ТЕОРЕТИЧНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ. ЧАСТИНА 1

Навчальний посібник
для бакалаврів напряму підготовки
161 «Хімічна технологія та інженерія»
денної та заочної форм навчання

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

УДК 544.6 (075)

Т 82

Рецензенти:

В.І. Ларін, д-р хім. наук, проф., директор НДІ хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

В.Д.Калугін, д-р, хім.наук, проф. кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України.

*Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» як навчальний посібник для студентів
напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія»,
протокол № 6 від 06. 06. 2018 р.*

Тульський Г.Г.

Т 82 Теоретична електрохімія. Частина 1: навч. посібник / Г.Г. Тульський, В.М. Артеменко, С.Г. Дерібо. – Харків : Видавництво Іванченко І.С., 2019. – 182 с.

ISBN

Розглянуто основні положення теоретичної електрохімії: термодинаміку оборотних електрохімічних систем, властивості електролітів у рівноважних та нерівноважних умовах, класифікацію електродів та електрохімічних систем, області їх практичного застосування, хімічну дію електричного струму. Навчальний посібник відповідає програмі курсу «Теоретична електрохімія. Частина 1».

Призначено для студентів та аспірантів напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія».

Іл.29. Табл. 3. Бібліогр. 21 назв.

УДК 544.6 (075)

ISBN

© Г.Г.Тульський,
В.М.Артеменко,
С.Г.Дерібо, 2019

ЗМІСТ

Список умовних позначень та скорочень	6
Вступ	9
Розділ 1. Електрохімічні реакції. Термодинаміка електрохімічних систем	11
1.1 Предмет електрохімії. Електрохімічні системи	11
1.2 Термодинаміка електрохімічних систем	15
Контрольні запитання	22
Розділ 2. Рівноважні явища в розчинах електролітів. Електролітична дисоціація	24
2.1 Основні положення теорії електролітичної дисоціації	24
2.2 Застосування теорії електролітичної дисоціації	28
2.3 Недоліки теорії електролітичної дисоціації	34
2.4 Практичне заняття за темою «Теорія електролітичної дисоціації»	35
Контрольні запитання	37
Розділ 3. Взаємодія між електролітом і розчинником.	38
3.1 Сольватація (гідратація) електролітів	38
3.2 Визначення теплоти сольватації електролітів і іонів	40
3.3 Практичне заняття за темою «Сольватація іонів»	45
Контрольні запитання	47
Розділ 4. Теорія міжіонної взаємодії	50
4.1 Активність і коефіцієнт активності	50
4.2 Термодинамічні основи теорії міжіонної взаємодії	55
4.3 Розподіл іонів у розчині за Арреніусом і Гхошем	57
4.4 Теорія міжіонної взаємодії Дебая і Гюккеля	58
4.5 Практичне заняття по темі «Теорія міжіонної взаємодії»	69
Розділ 5. Нерівноважні явища у розчинах електролітів. Електропровідність розчинів електролітів	77

5.1	Питома електропровідність	77
5.2	Еквівалентна (молярна) електропровідність	80
5.3	Вплив в'язкості електроліту на електропровідність	84
5.4	Швидкість і рухливість іонів	85
5.5	Зв'язок між рухливістю іона і еквівалентною електропровідністю	86
5.6	Аномальні швидкості руху іонів	88
5.7	Числа переносу іонів та методи їх визначення	89
5.8	Фактори, що впливають на числа переносу. Аномальні числа переносу	95
5.9	Вплив міжіонної взаємодії на електропровідність електролітів	96
5.10	Практичне заняття за темою «Електропровідність розчинів електролітів»	106
	Контрольні запитання	109
Розділ 6.	Дифузія в розчинах електролітів	111
6.1.	Стаціонарна молекулярна дифузія	111
6.2	Вплив міжіонної взаємодії на дифузію	113
6.3	Дифузійний потенціал. Формули для розрахунку. Способи уникнення	114
	Контрольні запитання	118
Розділ 7.	Електродна рівновага	120
7.1	Класифікація електродів	120
7.2	Електроди першого роду	121
7.3	Електроди другого роду	123
7.4	Газові електроди	129
7.5	Амальгамні електроди	132
7.6	Окиснювально-відновні або редоксі-електроди	133
7.7	Іоноселективні електроди	137
7.8	Практичне заняття за темою «Класифікація електродів»	141

Контрольні запитання	143
Розділ 8. Електрохімічні системи	146
8.1 Принципи класифікації електрохімічних систем	146
8.2 Фізичні кола	146
8.3 Концентраційні кола	148
8.4 Хімічні кола	154
8.5 Практичне заняття за темою «Електрохімічні системи»	161
Контрольні запитання	164
Розділ 9. Хімічна дія електричного струму	165
9.1 Закони Фарадея. Електрохімічний еквівалент	165
9.2 Вихід за струмом	168
9.3 Швидкість електрохімічних процесів	169
9.4 Методи визначення кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему	170
9.5 Практичне заняття за темою «Хімічна дія електричного струму»	175
Контрольні запитання	179
Література	180

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- a – активність електроліту, моль·дм⁻³;
- c – молярна концентрація, моль·дм⁻³;
- D – коефіцієнт дифузії, м²·с⁻¹, см²·с⁻¹;
- E – електрорушійна сила ЕРС, В;
- E – електродний потенціал або потенціал електрода, В;
- E_0 – стандартний потенціал, В;
- E_p – рівноважний потенціал, В;
- E – напруженість електричного поля В·м⁻¹, В·см⁻¹;
- e_0 – елементарний електричний заряд (1,60218·10⁻¹⁹ Кл);
- F – енергія Гельмгольца, або ізохорно-ізотермічний потенціал, Дж·моль⁻¹;
- F – стала Фарадея (96500 Кл·моль⁻¹);
- f – коефіцієнт активності;
- G – енергія Гіббса, або ізобарно-ізотермічний потенціал, Дж·моль⁻¹;
- H – ентальпія, Дж·моль⁻¹;
- I – сила струму, А;
- i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа;
- J – іонна сила розчину, моль·дм⁻³;
- j – густина струму, А·дм⁻²;
- K_d – константа дисоціації;
- K_M – константа Маделунга;
- k – константа Больцмана (1,38·10⁻²³ Дж·К⁻¹); $k = R/N_A$;
- k_T – коефіцієнт тертя;
- k_e – електрохімічний еквівалент, г/А·год, мг/Кл;
- N_A – стала Авогадро (6,0221·10²³ моль⁻¹);
- n_i – число переносу іону;
- p – тиск, Па;
- pH – водневий показник;
- Q – тепловий ефект хімічної реакції, Дж·моль⁻¹;

q – заряд, Кл;
 q – кількість електрики, Кл;
 R – універсальна газова стала ($8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);
 R – опір електроліту, Ом;
 S – ентропія, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 T – термодинамічна температура, К;
 t – температура за Цельсієм, $^{\circ}\text{C}$;
 τ_r – час релаксації, с;
 U – напруга, В;
 U – внутрішня енергія, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 U_0 – енергії кристалічної решітки, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 u – швидкість руху катіона, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;
 u_0 – абсолютна швидкість руху катіона, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;
 V – розведення $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$;
 V – об'єм, дм^3 ;
 v – швидкість руху аніона, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;
 v_0 – абсолютна швидкість руху аніона, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;
 W – робота, Дж;
 z – кількість електронів;
 α – ступінь електролітичної дисоціації;
 β – буферна ємність;
 ε – діелектрична проникність розчинника;
 ε_0 – діелектрична проникність вакууму ($8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$);
 η – динамічна в'язкість, $\text{Па} \cdot \text{с}$;
 κ – питома електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
 λ – еквівалентна електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;
 μ – молярна електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;
 μ_i – хімічний потенціал, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $\bar{\mu}_i$ – хімічний потенціал в ідеальному розчині, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

ν – кількість іонів, на яку розпадається при дисоціації молекула електроліту
($\nu = \nu_+ + \nu_-$);
 π – осмотичний тиск, Па;
 ρ – питомий електричний опір, Ом·м, Ом·см;
 χ – величина, обернена радіусу іонної атмосфери, м⁻¹;
 $1/\chi$ – радіус іонної атмосфери, м;
 Ψ_d – дифузійний потенціал, В;
 $grad \Psi$ – градієнт потенціалу, В;
BC – вихід за струмом, %;
ЕРС – електрорушійна сила
ОВР – окиснювально-відновлювальна реакція
ХДС – хімічне джерело струму

ВСТУП

Метою навчального посібника є стисле і доступне викладення основних розділів теоретичної електрохімії і закріплення отриманих знань на практичних заняттях відповідно до навчального плану дисципліни «Теоретична електрохімія. Частина.1».

Теоретична електрохімія є базовою дисципліною спеціалізації 161.03 – Технічна електрохімія, тому освоєння студентами основних теоретичних положень електрохімічної науки і з'ясування їх зв'язку з практичною реалізацією є однією з умов якісної підготовки фахівців для електрохімічних виробництв.

Навчальний посібник складається з 9 розділів, кожен з яких включає теоретичну частину та завдання для перевірки рівня засвоєння матеріалу.

У першому розділі навчального посібника надано розгорнуте визначення електрохімії як науки, наведені характерні особливості електрохімічних реакцій, типи електрохімічних систем, їх термодинамічні характеристики.

У другому, третьому і четвертому розділах описані явища, що мають місце у розчинах електролітів при рівноважних умовах (електролітична дисоціація, взаємодія електролітів з розчинниками, теорія міжіонної взаємодії), а в п'ятому і шостому розділах – нерівноважні явища (електропровідність і дифузія).

У сьомому і восьмому розділах розглянута класифікація електродів і електрохімічних систем, наведені струмоутворюючі реакції, рівняння для розрахунків електродних потенціалів та електрорушійної сили, області застосування.

Дев'ятий розділ присвячено хімічній дії електричного струму, показано зв'язок між законами Фарадея і швидкістю електрохімічних процесів, розглянуто поняття густини струму, виходу за струмом, типи кулометрів.

Навчальний посібник, написаний українською мовою, є необхідним і корисним доповненням до російськомовних підручників з теоретичної електрохімії і повністю відповідає вимогам освітньо-професійних програм дисциплін навчального плану підготовки фахівців в області електрохімічних виробництв.

Розділ 1

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ. ТЕРМОДИНАМІКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

Термін «електрохімія» об'єднує два види явищ – електричні і хімічні. Електрохімія як наука вивчає закономірності перетворення хімічної й електричної форм енергії.

1.1 Предмет електрохімії. Електрохімічні системи

1.1.1 *Визначення електрохімії як науки. Відмінність електрохімічних реакцій від хімічних.* **Електрохімія** – це наука, яка вивчає закономірності взаємного перетворення хімічної й електричної форм енергії. В електрохімії розглядаються реакції, які або відбуваються за рахунок підведеної зовні електричної енергії, або ж, навпаки, самі є джерелом її утворення. Такі реакції називаються **електрохімічними**. Це класичне визначення електрохімії, яке бере початок від В.О. Кістяковського, зберігається як основа нового визначення. Нове визначення дає змогу включити в електрохімічну науку біоелектрохімію, фотоелектрохімію, радіоелектрохімію, процеси взаємного перетворення електричної і механічної енергії та деякі інші процеси, які або відбуваються в електрохімічних системах, або мають основні ознаки електрохімічних явищ.

Щоб скласти більш чітке уявлення про електрохімію, розглянемо характерні відмінності електрохімічних процесів від хімічних і з'ясуємо, чому енергетичний ефект хімічного перетворення у першому випадку виявляється у формі електричної енергії, а в другому – у формі теплоти.

По-перше, **електрохімічна реакція обов'язково є окиснювально-відновлювальною реакцією (ОВР)**, тобто супроводжується віддачею або приєднанням електронів.

По-друге, *на відміну від хімічних ОВР, які перебігають в одній фазі і є гомогенними, електрохімічні реакції відбуваються на межі розділу двох фаз (найчастіше на межі твердої і рідкої фаз), тобто є гетерогенними.* Наприклад, з двох наведених нижче реакцій перша є електрохімічною, а друга – хімічною ОВР:



По-третє, при перебігу електрохімічних реакцій має місце перенос заряджених частинок (електронів, іонів) через межу розділу фаз. Цей перенос заряджених частинок призводить до утворення по обидві сторони межі розділу фаз області надлишкових зарядів, що мають протилежні знаки. Внаслідок цього виникає стрибок потенціалу, знак і значення якого визначають напрямок електрохімічної реакції та її швидкість. *Таким чином, характерною особливістю електрохімічної реакції є виникнення стрибка потенціалу на межі розділу фаз.* Звідси випливає, що й швидкість електрохімічної реакції залежить не тільки від температури, активності її учасників і каталізатора, тобто від тих самих факторів, які визначають швидкість хімічної реакції, а й від потенціалу на межі розділу фаз різної провідності. Варіювання значення потенціалу при збереженні сталими концентрації учасників електрохімічної реакції й температури дає змогу в десятки, сотні і тисячі разів змінювати швидкість реакції, а в ряді випадків і природу її продуктів. Це робить електрохімічні реакції більш керованими і легше контрольованими, ніж хімічні.

З'ясуємо, чому процеси, що перебігають за електрохімічним механізмом, не завжди пов'язані з пропусканням електричного струму від зовнішнього джерела або з його виникненням внаслідок хімічних перетворень.

Електричний струм – це направлений потік електронів, що перебігає по замкненому контуру. Для забезпечення цих умов електрохімічні реакції повинні перебігати в спеціальних пристроях – електрохімічних системах.

Особливість електрохімічних систем полягає в тому, що реакція окиснення перебігає на одному електроді, в реакція відновлення – на другому, тобто віддача і приєднання електронів розділені у просторі.

Що стосується хімічних ОВР (наприклад, реакція (1.2)), то перебіг реакції можливий тільки у разі зіткнення її учасників одного з одним. Отже, необхідність безпосереднього контакту частинок є першою характерною особливістю хімічного процесу. У момент зіткнення, коли частинки впритул підходять одна до одної, стає можливим перехід електронів від однієї частинки до іншої. Шлях електрона при такому переході дуже малий, що є другою характерною особливістю хімічного процесу.

Зіткнення можуть відбуватися в будь-яких точках реакційного об'єму та в будь-яких напрямках у просторі, направлений потік електронів в таких умовах неможливий. Хаотичність зіткнень між частинками-реагентами та неспрямованість електронних переходів є третьою характерною особливістю хімічного процесу. Внаслідок цих особливостей енергетичні ефекти хімічних процесів виявляються у формі теплоти.

Виходячи з розглянутого, нове визначення електрохімії як науки має наступне формулювання:

Електрохімія – це наука, яка вивчає всі гетерогенні процеси та явища, що здійснюються на межі розділу фаз, пов'язані з переносом заряджених частинок через цю межу та виникненням стрибка потенціалу на цій межі, який визначає напрямок та швидкість електрохімічної реакції.

Електрохімія вивчає також закономірності взаємних перетворень хімічної і електричної форм енергії та електрохімічні системи, в яких ці перетворення здійснюються.

1.1.2 Типи електрохімічних систем. Взаємне перетворення хімічної і електричної форм енергії можливе тільки в електрохімічних системах. Електрохімічна система складається з таких частин:

- електроліт – іонний провідник електрики (провідник II роду);

– два електропровідних тіла, які контактують з електролітом і забезпечують обмін зарядами з учасниками електрохімічної реакції, а також передавання електронів у зовнішнє коло. Вони називаються електродами. На електродах, на межі розділу двох різних провідних фаз, відбувається перенесення заряду, тобто проходять електрохімічні реакції. Іншими словами, саме тут відбувається перетворення хімічної й електричної форм енергії. Тому електроди слід розглядати як найважливішу частину електрохімічної системи.

– металевий провідник (провідник I роду), який з'єднує електроди й забезпечує проходження струму між ними. Він називається зовнішнім колом.

Електрохімічна система може перебувати в рівноважному (рис. 1.1, а) або нерівноважному (рис. 1.1, б, в) стані.

Існує два типи електрохімічних систем: хімічне джерело струму (або гальванічний елемент) і гальванічна ванна (або електролізер).

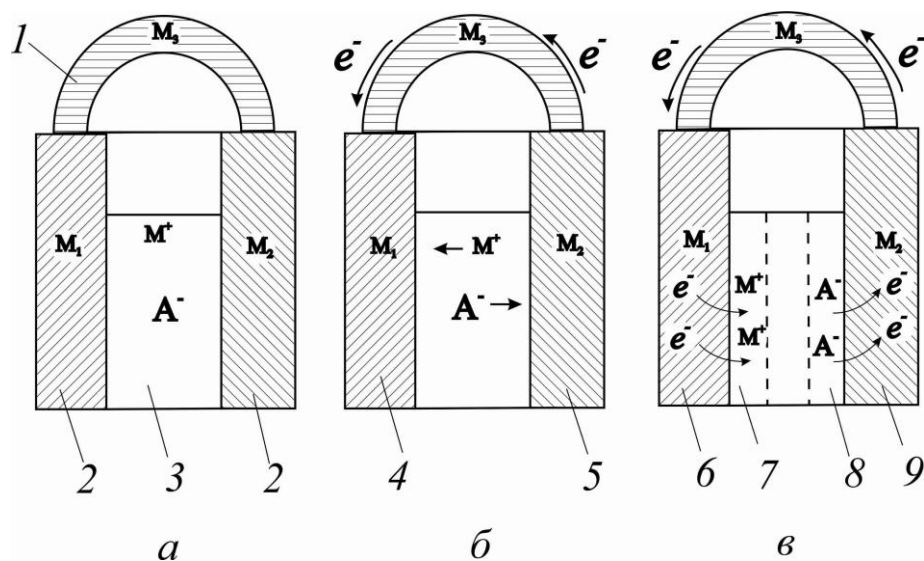


Рис.1.1. Схематичне зображення електрохімічної системи:
 а – рівноважна електрохімічна система; б – хімічне джерело струму;
 в – електрохімічна ванна; 1 – зовнішнє коло; 2 – електроди; 3 – електроліт;
 4 – позитивний електрод; 5 – негативний електрод; 6 – катод; 7 – катодіт;
 8 – аноліт; 9 – анод

Електрохімічна система, яка виробляє електричну енергію в результаті хімічних перетворень, що в ній відбуваються, називається

хімічним джерелом струму (ХДС), або гальванічним елементом (рис. 1.1, б).

На негативному електроді, або негативному полюсі гальванічного елемента, який називається анодом, відбувається реакція окиснення учасників реакції, тобто віддача електронів у зовнішнє коло. Позитивний електрод, або позитивний полюс гальванічного елемента, називається катодом. Позитивний електрод приймає електрони із зовнішнього кола, на даному електроді відбувається приєднання електронів, тобто відновлення учасників реакції.

Електрохімічна система, в якій за рахунок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення, називається електролізером, або гальванічною ванною (рис.1.1, в).

В цій системі на негативному електроді (катоді) відбувається відновлення учасників реакції, тобто приєднання електронів, що надходять від зовнішнього джерела постійного струму. На позитивному електроді (аноді) перебігає реакція окиснення, тобто віддача електронів учасниками реакції. Частина електроліту, що прилягає до катода, називається *католітом*, а та, що прилягає до анода, – *анолітом*.

Оскільки втрата електронів відповідає реакції окиснення, а їх приєднання – реакції відновлення, то загальним для обох електрохімічних систем є те, що *анод – це електрод, на якому відбувається окиснення, а катод – електрод, на якому відбувається відновлення*. Проте знаки цих електродів у гальванічного елемента і електролізера мають протилежні значення.

1.2 Термодинаміка електрохімічних систем

1.2.1 *Елементи хімічної термодинаміки*. Для оборотних систем перший і другий закони термодинаміки можна подати у вигляді чотирьох характеристичних термодинамічних функцій:

$$U = TS - pV; \quad (1.3)$$

$$H = U + pV; \quad (1.4)$$

$$F = U - TS; \quad (1.5)$$

$$G = H - TS, \quad (1.6)$$

де U – внутрішня енергія системи; H – ентальпія; F – енергія Гельмгольца, або ізохорно-ізотермічний потенціал; G – енергія Гіббса, або ізобарно-ізотермічний потенціал; T – термодинамічна (абсолютна) температура; S – ентропія; p – тиск; V – об'єм системи.

Диференціал внутрішньої енергії визначається через диференціал ентропії S і об'єму V :

$$dU = TdS - pdV, \quad U = f(S, V) \quad (1.7)$$

і, отже,

$$dH = TdS + Vdp, \quad H = f(S, p); \quad (1.8)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad F = f(T, V); \quad (1.9)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = f(T, p). \quad (1.10)$$

Через диференціали характеристичних функцій можна знаходити умови рівноваги, визначати властивості системи та ін. Стосовно більшості фізико-хімічних і електрохімічних явищ найважливішими й часто використовуваними функціями є ізохорно-ізотермічний та ізобарно-ізотермічний потенціали. Рівняння (1.9) і (1.10) можна записати у вигляді:

$$dF = \left(\frac{dF}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dF}{dV} \right)_T dV; \quad (1.11)$$

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dG}{dp} \right)_T dp. \quad (1.12)$$

Зіставлення (1.9) і (1.11) показує, що, $\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$, аналогічно з (1.10) і

(1.12) впливає, що $\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$, тобто зміна енергії за температурою при сталому об'ємі або тиску дає ентропію системи, взяту з протилежним знаком.

Якщо у рівняння (1.5) і (1.6) підставити S , то отримаємо:

$$F = U + T\left(\frac{dF}{dT}\right)_V ; \quad (1.13)$$

$$G = H + T\left(\frac{dG}{dT}\right)_P . \quad (1.14)$$

В разі зміни енергії з переходом від одного стану до іншого отримаємо:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_V ; \quad (1.15)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P . \quad (1.16)$$

Оскільки $\Delta U = -\bar{Q}_V$, а $\Delta H = -\bar{Q}_P$, де \bar{Q}_V і \bar{Q}_P – термохімічні ізохорний і ізобарний теплові ефекти, то рівняння (1.15) і (1.16) можна переписати як:

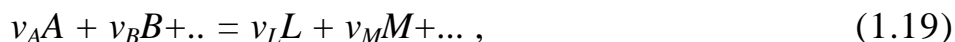
$$\Delta F = -\bar{Q}_V + T\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)_V ; \quad (1.17)$$

$$\Delta G = -\bar{Q}_P + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P . \quad (1.18)$$

Рівняння (1.17) і (1.18) відомі як рівняння *Гіббса – Гельмгольца*.

1.2.2 Термодинаміка оборотних електрохімічних систем. Згідно з визначенням електрохімічних систем, в них відбувається взаємне перетворення енергії хімічних реакцій і електричної енергії.

Нехай в електрохімічній системі оборотно й ізотермічно відбувається хімічне перетворення:



де $\nu_A, \nu_B, \nu_L, \nu_M$ – стехіометричні коефіцієнти відповідних частинок, що реагують.

Зміна енергії в ході реакції характеризується при сталому об'ємі величиною:

$$-\Delta F_{T,V} = W_e, \quad (1.20)$$

а при сталому тиску величиною:

$$-\Delta G_{p,T} = W_e. \quad (1.21)$$

Якщо при оборотному перебігу реакції (1.19) переноситься nF електрики ($F = 96500$ Кл) і електрорушійна сила (ЕРС) становить деяку величину E , то електрична робота (енергія) W_e дорівнює добутку nF на E , тобто $W_e = nFE$.

З рівнянь (1.20) і (1.21) випливає, що

$$-\Delta F_{T,V} = nFE_v; \quad (1.22)$$

$$-\Delta G_{p,T} = nFE_p, \quad (1.23)$$

тобто за відомим значенням зміни енергії можна розрахувати ЕРС і, навпаки, можна визначити зміну енергії виходячи зі значення ЕРС.

При сталих T і p :

$$G_{p,T} = \sum \mu_i n_i; \quad dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i, \quad (1.24)$$

тобто енергія Гіббса при сталості температури й тиску складається з добутку числа молів на відповідні хімічні потенціали.

Згідно з (1.24) $\Delta G_{p,T} = \sum \mu_i n_i$, що в комбінації з (1.23) дає:

$$- nFE_p = \sum \mu_i \Delta n_i = \sum \mu_i \nu_i, \quad (1.25)$$

оскільки для реакції (1.19) $\Delta n_i = \nu_i$.

Рівняння (1.24) і (1.25) відображають зв'язок між електричною енергією, що генерується (або споживається) електрохімічною системою, і зміною хімічного перетворення, що в ній відбувається.

Застосування рівнянь Гіббса – Гельмгольца до електрохімічних систем дає змогу знайти співвідношення між електричною енергією nFE і тепловим ефектом струмоутворюючої реакції. Підстановка в рівняння (1.17) і (1.18) замість ΔF і ΔG еквівалентних їм величин електричної енергії з (1.21) і (1.22) дає:

$$nFE_v = \bar{Q}_v + nFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_v, \quad (1.26)$$

$$nFE_p = \bar{Q}_p + nFT \left(\frac{dE}{dT} \right)_p. \quad (1.27)$$

З рівнянь (1.26) і (1.27) випливає, що співвідношення між електричною енергією, яка оборотно генерується або споживається в електрохімічній системі, і тепловим ефектом реакції, що в ній відбувається, залежить від знака й величини температурного коефіцієнту електрорушійної сили (ЕРС) $\frac{dE}{dT}$.

Якщо $\frac{dE}{dT} > 0$, то $nFE > \bar{Q}$ ($\Delta G > \Delta H$), і система перетворюватиме в електричну енергію не тільки ту кількість теплоти, яка відповідає тепловому ефекту реакції, а й додаткову теплоту – *теплоту Пельтьє* Q_{II} , що дорівнює $nFT \left(\frac{dE}{dT} \right) = Q_{II}$, яка запозичується з навколишнього середовища. При

адіабатичній роботі системи, тобто в умовах теплової ізоляції, коли обмін теплотою з навколишнім простором неможливий. температура системи знижується.

Якщо $\frac{dE}{dT} < 0$, то $nFE < \bar{Q}$ ($\Delta G < \Delta H$), і частина теплоти реакції розсіюватимися у вигляді теплоти Пельтьє. В адіабатичному режимі система буде розігріватися.

Якщо, нарешті, $\frac{dE}{dT} = 0$, то $\Delta G = \Delta H$, і вироблена оборотно системою електрична енергія буде дорівнювати тепловому ефекту хімічної реакції:

$$nFE = \bar{Q}. \quad (1.28)$$

Співвідношення (1.28) відоме як *принцип Томсона*, або *правило Томсона*.

Принцип Томсона був сформульований ще до розроблення термодинаміки електрохімічних систем і став основою для розрахунків ЕРС за значеннями теплових ефектів. Але правило Томсона дуже наближене й дійсне лише коли температурний коефіцієнт електрорушійної сили дорівнює нулю $nFE = \bar{Q}$.

1.2.3 Необоротні електрохімічні системи. Якщо через електрохімічну систему проходить електричний струм I , вона перестає бути термодинамічно оборотною і залежно від напрямку струму перетворюється або в гальванічний елемент (e), або в електрохімічну ванну (e). Корисна робота, виконана системою в необоротних умовах, завжди менша, ніж у стані рівноваги. Тому електрична енергія, що генерується гальванічним елементом в результаті перебігу в ній електрохімічної реакції, буде при відбиранні струму I менша, ніж у стані рівноваги (при $I = 0$).

$$nFE_{e(I)} < nFE, \quad (1.29)$$

де $E_{e(I)}$ – напруга на гальванічному елементі при силі струму I ; E – ЕРС при $I = 0$.

Аналогічно хімічна енергія, що сприймається електрохімічною системою, в разі підведення до неї однакової кількості електричної енергії, буде меншою в необоротних умовах ($I \neq 0$). Іншими словами, на проведення одного й того ж самого хімічного перетворення в необоротних системах витрачається більше електричної енергії, ніж в оборотних, тобто:

$$nFE_{e(I)} > nFE, \quad (1.30)$$

де $E_{e(I)}$ – напруга на електролітичній ванні при струмі I . Напруга E_I не відповідає, на відміну від ЕРС оборотної електрохімічної системи, зміні вільної енергії в ході хімічного перетворення, і її не можна оцінити на основі термодинамічних розрахунків. Звичайно напругу E_I визначають експериментально.

Частина корисної енергії за необоротного режиму втрачається, перетворюючись у теплоту. Ця теплота, яка є мірою необоротності електрохімічного процесу, називається *теплотою Джоуля – Ленца* $Q_{ДЛ}$.

Теплоту Джоуля – Ленца треба відрізнити від теплоти Пельтьє $Q_{П}$, яка може виділятися (або поглинатися) в рівноважній електрохімічній системі. Якщо теплота Пельтьє дорівнює нулю (при $\Delta G = \Delta H$), то теплоту Джоуля – Ленца можна розрахувати за рівняннями:

$$Q = nF(E - E_{e(I)}), \quad (1.31)$$

$$Q = -nF(E - E_{e(I)}). \quad (1.32)$$

Але, як правило, $\Delta G \neq \Delta H$ і $Q_n \neq 0$, тому в загальному випадку рівняння (1.31) і (1.32) треба видозмінити з урахуванням теплоти Пельтьє.

Так, теплоту, що виділяється або вбирається електролітичною ванною, можна оцінити за рівнянням

$$Q_{\epsilon} = nF \left[E_{\epsilon(I)} - \left(E + \frac{Q_{II}}{nF} \right) \right]. \quad (1.33)$$

Коли $Q_{II} = 0$, рівняння (1.33) перетворюється у рівняння (1.32).

Аналогічні співвідношення дійсні і для гальванічних елементів:

$$Q_{\epsilon} = nF \left[E + \left(\frac{Q_{II}}{nF} - E_{\epsilon(I)} \right) \right]. \quad (1.34)$$

Застосування законів термодинаміки до електрохімічних систем дає змогу встановити кількісний зв'язок між електричною енергією електрохімічних систем і зміною хімічної енергії струмоутворюючих реакцій, що в них відбуваються.

Контрольні запитання

1. Що являє собою наука електрохімія? Які явища вона вивчає?
2. Характерні особливості електрохімічної реакції та її відміни від хімічної окислювально-відновлювальної реакції.
3. Наведіть приклади хімічних і електрохімічних окиснювально-відновлювальних реакцій.
4. Чому не всі реакції, що перебігають за електрохімічним механізмом, пов'язані з пропусканням або виникненням електричного струму?
5. Типи електрохімічних систем.
6. Складові частини електрохімічних систем.
7. Що являє собою електрохімічна система – хімічне джерело струму? Наведіть приклади.
8. Що являє собою електрохімічна система – електролізер? Наведіть приклади.

9. Що спільного в перебігу електродних процесів у хімічного джерела струму і у електролізера? В чому полягає різниця між цими типами електрохімічних систем?
10. Дайте повне визначення електрохімії як науки.
11. Якими рівняннями можна подати перший і другий закони термодинаміки для оборотних систем.
12. Які термодинамічні характеристики входять до основних рівнянь термодинаміки?
13. Рівняння для ізохорно-ізотермічного і ізобарно-ізотермічного потенціалів.
14. Зв'язок між внутрішньою енергією і тепловим ефектом при сталому об'ємі.
15. Зв'язок між ентальпією і тепловим ефектом при сталому тиску.
16. Рівняння Гіббса – Гельмгольца, які відображають зміну енергії при переході системи від одного стану до іншого.
17. Застосування рівнянь Гіббса – Гельмгольца до електрохімічних систем.
18. Рівняння, що відображають зв'язок між електричною енергією, що генерується (або споживається) електрохімічною системою, і зміною хімічного перетворення, що в ній відбувається.
19. Співвідношення між електричною енергією nFE і тепловим ефектом струмоутворюючої реакції.
20. Температурний коефіцієнт ЕРС. Які значення він може мати.
21. Що являє собою теплота Пельтьє?
22. Правило Томсона і його використання.
23. Необоротні електрохімічні системи. Їх відмінність від оборотних електрохімічних систем.
24. Теплота Джоуля – Ленца і її відмінність від теплоти Пельтьє.
25. До яких систем можна застосовувати закони термодинаміки?

Розділ 2

РІВНОВАЖНІ ЯВИЩА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

Умовою рівноваги в розчині електроліту треба вважати відсутність у ньому, в усіх його ділянках, градієнтів факторів інтенсивності, тобто $gradT = 0$; $gradp = 0$; $grad\mu = 0$; $grad\Psi = 0$, тобто розчин електроліту знаходиться у рівноважному стані, якщо у всіх його точках однакові температура, щільність і хімічний потенціал, а різниця потенціалів між окремими участками відсутня.

До рівноважних явищ в розчинах електролітів належать: електролітична дисоціація; взаємодія електроліта з розчинником (сольватація); міжіонна взаємодія.

2.1 Основні положення теорії електролітичної дисоціації

Першу кількісну теорію розчинів електролітів, тобто розчинів речовин, здатних проводити електричний струм, висунув шведський вчений Сванте Арреніус у 1883–1887 рр. Подальший розвиток ця теорія дістала в працях В. Отсвальда, П. Вальдена, Л. Писаржевського та ін. Теорія ґрунтується на трьох положеннях.

1. Деякі речовини, що називаються електролітами, здатні при розчиненні у відповідних розчинниках, наприклад у воді, розпадатися на протилежно заряджені частинки – іони. Розпад електролітів на іони при розчиненні було названо процесом електролітичної дисоціації, звідси й теорія Арреніуса називається теорією електролітичної дисоціації.



Швецький фізико-хімік СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНІУС (1859–1927 рр.). У 1881 р. Арреніус висунув припущення, що молекули деяких речовин при розчиненні у рідині дисоціюють на дві або більше заряджених частинок. Заряджені частинки – іони створюють можливість для проходження електричного струму. Ця гіпотеза була покладена в основу докторської дисертації Арреніуса, яку він представив до захисту в 1884 р.

Теорію Арреніуса підтримали видатні хіміки В. Оствальд, Я. Вант-Гофф, Ф.Кольрауш. В 1903 році Арреніуса була призначена Нобелівська премія по хімії як факт визнання його теорії електролітичної дисоціації.

Кількість іонів ν , утворених у результаті дисоціації однієї молекули електроліту, так само як і величина та знак заряду цих іонів, залежать від його природи. Розрізняють такі типи електролітів:

а) Бінарні електроліти, які розпадаються на два іони ($\nu = 2$). Якщо обидва іони однозарядні, як, наприклад, при дисоціації хлориду натрію NaCl , то такий електроліт називають одно-однозарядним і позначають як 1–1-електроліт; якщо іони двозарядні, як, наприклад, у випадку сульфату цинку ZnSO_4 , то це буде дво-двозарядний електроліт (2–2 електроліт) і т.д. Бінарні електроліти є симетричними електролітами;

б) Тернарні електроліти, які при дисоціації дають три іони ($\nu = 3$). До них належать одно-двозарядні (наприклад, Na_2SO_4) і дво-однозарядні (наприклад, CaCl_2) електроліти. Їх позначають відповідно 1–2 і 2–1 електроліти;

в) Квартернарні електроліти, які дисоціюють на чотири іони ($\nu = 4$). До них належать одно-тризарядні (1–3 електроліти, наприклад K_3PO_4) і три-однозарядні (3–1 електроліти, наприклад $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Тернарні й квартернарні електроліти є несиметричними.

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 .

Ступінь електролітичної дисоціації α дорівнює відношенню кількості молекул, що розпалися на іони n , до загальної кількості розчинених молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} . \quad (2.1)$$

Ступінь електролітичної дисоціації речовини, розчиненої в даному розчиннику, залежить від природи цієї речовини, температури і від її концентрації.

Якщо речовина при розчиненні не дисоціює ($n = 0$, відповідно $\alpha = 0$), вона не є електролітом. Якщо α наближається до одиниці, тобто $n = N$, то така сполука є сильним електролітом. Якщо $n \ll N$, то $\alpha \ll 1$ і такий електроліт називається слабким.

До сильних електролітів належать більшість мінеральних кислот (нітратна, хлоридна, бромидна, іодидна, перхлоратна), основи лужних і лужноземельних металів та більшість солей неорганічних та органічних кислот. В групу слабких електролітів входять органічні кислоти та більшість основ.

Ступінь електролітичної дисоціації розглядається цією теорією як одна з основних кількісних характеристик розчину електроліту.

Другою кількісною характеристикою є **константа дисоціації електроліту K_d** . Її зв'язок із ступенем дисоціації можна з'ясувати на прикладі бінарного електроліту МА, який дисоціює за реакцією:



Нехай загальна концентрація електроліту дорівнює c , концентрація недисоційованих молекул – c_a , концентрація катіонів c_+ , аніонів c_- . Тоді:

$$K_D = \frac{c_+ \cdot c_-}{c_a} . \quad (2.3)$$

Якщо ступінь дисоціації при заданій загальній концентрації c дорівнює α , то $c_+ = c_- = \alpha c$, а $c_a = (1 - \alpha) \cdot c$, отже:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} . \quad (2.4)$$

Якщо замість концентрації c використовувати обернену їй величину – розведення V , то отримаємо:

$$K_D = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V} . \quad (2.5)$$

Рівняння (2.4) і (2.5) виведені В. Оствальдом і носять назву **законів розведення Оствальда**.

Константа дисоціації, на відміну від ступеня дисоціації, не повинна залежати від концентрації й визначається, насамперед, природою електроліту. При $\alpha \ll 1$ між ступенем дисоціації α і константою дисоціації K_D існують більш прості співвідношення:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}} ; \alpha = \sqrt{K_D \cdot V} . \quad (2.6)$$

3. Сили взаємодії між іонами відсутні, і розчини електролітів поведуться подібно до ідеальних газових систем. Це положення автори теорії електролітичної дисоціації прямо не висловлювали, але воно лежить в основі всіх її кількісних співвідношень.

За допомогою цих трьох постулатів теорія електролітичної дисоціації змогла пояснити багато властивостей розчинів, дати їм

кількісну характеристику і пояснити численні досліджувані факти й закономірності. На основі уявлень про електролітичну дисоціацію було створено теорію електропровідності й теорію дифузії в розчинах електролітів, розроблено осмотичну теорію виникнення ЕРС та ін.

2.2 Застосування теорії електролітичної дисоціації

2.2.1 *Осмотичні властивості розчинів електролітів.* Ще до появи теорії електролітичної дисоціації було відомо, що розчини електролітів виявляють певні аномалії щодо осмотичного тиску й пружності пари над розчином, зміни температур кипіння і замерзання залежно від складу розчинів та ін. В усіх цих випадках ефекти відрізняються від тих, яких можна було б чекати при даній молекулярній концентрації розчиненої речовини, і відповідають їй більш вищим концентраціям.

Щоб досягти відповідності між теорією і дослідом, Вант-Гофф запропонував множити величину концентрації на певний емпіричний фактор i ($i > 1$). З урахуванням цього чинника рівняння для осмотичного тиску в розчинах електролітів матиме вигляд:

$$\pi = icRT, \quad (2.7)$$

де i – ізотонічний коефіцієнт; π – осмотичний тиск; R – універсальна газова стала; T – термодинамічна температура; c – молярна концентрація.

Фізичний смисл цього емпіричного множника, названого ізотонічним коефіцієнтом, до створення теорії електролітичної дисоціації залишався абсолютно неясним. За теорією Арреніуса, ізотонічний коефіцієнт з'являється як природний результат електролітичної дисоціації, що збільшує загальну кількість частинок розчиненої речовини. Тому ізотонічний коефіцієнт повинен бути функцією ступеня електролітичної дисоціації. Дійсно, нехай молекула електроліту розпадається при дисоціації на ν іонів. Тоді при ступені дисоціації α

справжня кількість частинок, що у формулі Вант-Гоффа визначається добутком ic , складається з кількості утворившихся іонів $v\alpha c$ і концентрації недисоційованих молекул $(1 - \alpha)c$:

$$ic = (1 - \alpha)c + v\alpha c, \quad (2.8)$$

звідки

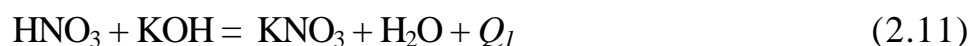
$$i = 1 - \alpha + v\alpha = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2.9)$$

або

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}. \quad (2.10)$$

Рівняння (2.9) та (2.10) встановлюють зв'язок між ізотонічним коефіцієнтом i і ступенем дисоціації α . Наприклад, для сильного бінарного електроліту $\alpha = 1$, $v = 2$, звідки за рівнянням (2.7) $i = 2$. Отже, справжня концентрація частинок у розчині (ic) буде в два рази більшою за молярну концентрацію. Відповідно у два рази збільшується осмотичний тиск даного електроліту у порівнянні з розчином неелектроліту, наприклад цукру такої ж молярної концентрації.

2.2.2 Термохімічні ефекти в розчинах електролітів. Як встановив російський учений Г.І. Гесс (1842), теплові ефекти хімічних реакцій у розчинах електролітів також виявляють певні аномалії. Так, теплоти нейтралізації сильних кислот сильними основами (лугами) не залежать (або майже не залежать) від природи кислоти і основи, незважаючи на те, що в результаті їх змішування утворюються абсолютно різні солі. Наприклад, при нейтралізації розчину нітратної кислоти розчином гідроксиду калію:



утворюється розчин нітрату калію, а при нейтралізації розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію – розчин хлориду натрію:



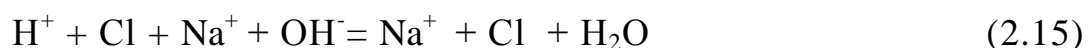
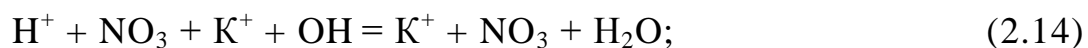
Незважаючи на те, що утворюються різні солі, виміряні теплоти утворення обох солей практично однакові, тобто $Q_1 = Q_2$.

Змішування розчинів солей взагалі не пов'язане з помітним тепловим ефектом, хоч у результаті обмінних реакцій тут утворюються нові сполуки, як, наприклад, при реакції між хлоридом калію і сульфатом натрію:



Для цієї та багатьох інших аналогічних реакцій теплові ефекти мало відрізняються від нуля ($Q = 0$).

За теорією електролітичної дисоціації, такі експериментальні термохімічні закономірності пояснюються тим, що у воді, а також у ряді інших розчинників, солі, сильні кислоти і сильні основи майже повністю дисоційовані, тобто для них $\alpha = 1$. За цих умов реакція нейтралізації зводиться до реакції утворення води з іонів H^+ і OH^- , а катіон основи й аніон кислоти зберігаються незмінними й залишаються в розчині вільними іонами. Справді, якщо наведені вище реакції нейтралізації переписати в іонному вигляді реакції між хлоридом калію і сульфатом натрію:



і скоротити частинки, які не зазнають змін, то в обох випадках процесом, що фактично відбувається, буде реакція між іонами водню й гідроксилу, яка приводить до утворення води:

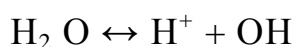


з характерним для неї тепловим ефектом. При змішуванні розчинів різних солей, ступінь дисоціації яких близький до одиниці, в утвореному розчині зберігаються вільні іони, що були у вихідних розчинах. Тут не відбувається хімічного перетворення, а отже, не повинно бути й теплового ефекту.

2.2.3 Електролітична дисоціація води. Буферні властивості розчинів.

Теорія електролітичної дисоціації дала змогу науково визначити поняття «кислота», «основа», «буферна ємність розчину», створити теорію індикаторів, пояснити процеси ступінчастої дисоціації, гідролізу солей тощо. Далі розглянемо деякі приклади застосування цієї теорії до хімічної рівноваги в розчинах.

Електролітична дисоціація води. Дисоціація води відбувається за реакцією



і константу її дисоціації можна подати як

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.17)$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то $C_{\text{H}_2\text{O}}$ можна вважати величиною сталою і ввести її в значення константи дисоціації, тобто:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w . \quad (2.18)$$

Рівняння (2.18) називається іонним добутком води. При 25 °С $K_w = 10^{-14}$, отже, $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14}$.

За теорією електролітичної дисоціації, носіями кислотних властивостей є іони водню, а носіями основних – іони гідроксилу. Розчин буде нейтральним, тобто не кислим і не лужним, якщо $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}$. При 25 °С $K_w = 10^{-14}$, тому в нейтральному розчині $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ моль/дм³ і $C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/дм³. Якщо замість концентрації використовувати водневий показник (рН), введений Зоренсенем (1909р.):

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} , \quad (2.19)$$

то нейтральному розчину відповідатиме рН = 7. При рН < 7 розчин кислий, при рН > 7 – лужний. Водневий показник рН являє собою десятинний логарифм концентрації іонів гідрогену, взятий з протилежним знаком.

Слід відзначити, що значення рН, яке дорівнює 7, відповідає нейтральному розчину лише при 25 °С. При використанні шкали рН треба мати на увазі, що константа дисоціації води значно залежить від температури, збільшуючись майже в сто разів в інтервалі температур від 20 °С до 100 °С. Тому при температурах понад 25 °С рН = 7 відповідатиме кислому розчину, а при температурах нижчих 25 °С – лужному.

Оскільки мірою кислотності є концентрація водневих іонів, то серед кислот сильнішою буде та, у якої при однаковій молярній концентрації

концентрація водневих іонів вища. Остання визначається як $C_{H^+} = \alpha c$, тобто α є мірою сили кислоти; α є також мірою сили основи.

Буферні властивості розчинів. Концентрація водневих іонів (або рН) відіграє важливу роль у багатьох явищах і процесах. Деякі фізико-хімічні і біохімічні явища перебігають тільки при певних значеннях рН. Багато хімічних процесів відбуваються в бажаному напрямі в певному інтервалі значень рН, який через це треба підтримувати сталим. Є розчини, які зберігають більш-менш стале значення рН, незважаючи на додавання кислоти або лугу; ця властивість називається **буферністю**. Її кількісною характеристикою є **буферна ємність β** .

Буферну ємність розчину можна визначити як число молярних мас еквівалентів (b) лугу (або кислоти), необхідне для зміни рН розчину на одиницю. У диференціальній формі буферна ємність β описується рівнянням

$$\beta = \left(\frac{db}{dpH} \right)_{p,T,V} . \quad (2.20)$$

Буферна ємність чистої води дуже мала. Додавання кислоти, наприклад, у кількості 0,01 молярних мас еквіваленту призводить до змінення рН від 7 до 2.

Буферна здатність збільшується з переходом до розчинів слабких кислот або слабких основ, особливо в присутності відповідних солей. Значна буферна ємність властива сумішам слабких кислот (або слабких основ), які мало дисоційовані, з їх солями, що дисоціюють практично націло. Класичними буферними сумішами є суміш $CH_3COOH + CH_3COONa$ та $NH_4OH + NH_4Cl$.

Розчини, в яких містяться суміші слабких кислот та їх солей (або слабких основ та їх солей), використовують для приготування універсальних буферних розчинів.

2.3 Недоліки теорії електролітичної дисоціації

Успіхи, досягнуті теорією електролітичної дисоціації незабаром після її створення, були справді великі. Проте при її застосуванні виявились і серйозні розбіжності між теорією та результатами дослідів.

Так, значення ступеня електролітичної дисоціації (α), здобуті різними методами, більш-менш збігаються у випадку розведених розчинів 1-1 електролітів. Із збільшенням концентрації електроліту або при переході до іонів вищого заряду різниця між значеннями α суттєво зростає. В області високих концентрацій значення α стає більшим за одиницю, що протирічить фізичному змісту цієї величини, яка за визначенням не може бути меншою за нуль і більшою за одиницю.

Другою кількісною характеристикою електроліту, за теорією Арреніуса, є константа дисоціації. Вона для даного електроліту при даній температурі й тиску повинна залишатися сталою незалежно від концентрації розчину. Разом з тим експериментальні дані свідчать, що тільки для дуже слабких електролітів (розчини оцтової кислоти й аміаку) константа дисоціації при розведенні лишається більш-менш сталою. Для сильних електролітів (розчини хлориду калію, сульфату магнію) вона змінюється з концентрацією в десятки разів і ніяк не може бути названа константою.

Таким чином, виявляється, що ***теорія електролітичної дисоціації може застосовуватися тільки до розведених розчинів слабких електролітів.***

Обмежена область застосування теорії електролітичної дисоціації пояснюється ігноруванням взаємодії іонів з молекулами розчинника і взаємодії іонів розчиненого електроліту між собою. Істотним недоліком теорії Арреніуса є також те, що вона не вказує причин, які зумовлюють іонізацію електролітів у розчинах.

Можна виділити такі недоліки теорії електролітичної дисоціації:

1. Іони – це заряджені частинки, отже, між ними повинні діяти кулонівські сили притягання – між різнойменно зарядженими, або

відштовхування – між однойменно зарядженими іонами. Окрім кулонівських сил, при зближенні іонів на дуже близьку відстань діють сили не кулонівського походження, наприклад сили Ван-дер-Ваальса. Разом з тим *міжїонну взаємодію теорія електролітичної дисоціації не враховує, що можна припустити лише за умови, що відстань між іонами в розчині велика, тобто в сильно розведених розчинах.*

2. *Теорія електролітичної дисоціації не дає пояснення причин, які викликають дисоціацію електроліту при його розчиненні.* Наприклад, при розчиненні солей відбувається руйнування їх кристалічних ґраток. Для того щоб зруйнувати кристалічну ґратку, необхідно витратити певну енергію. Джерело цієї енергії в теорії Арреніуса не вказується.

3. *Теорія електролітичної дисоціації не розглядає взаємодію між електролітом та розчинником, тобто процес сольватації.*

2.4 Практичне заняття за темою «Теорія електролітичної дисоціації»

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Константа дисоціації NH_4OH у водному розчині при $25\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $1,79 \cdot 10^{-5}$. При якій концентрації ступінь дисоціації NH_4OH рівний 0,02 і чому дорівнює концентрація іонів OH^- ?

Рішення. Із закону розведення Оствальда виразимо концентрацію NH_4OH :
 $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = K_d (1 - \alpha) / \alpha^2 = 1,794,39 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-5} (1 - 0,02) / 0,02^2 = 4,39 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Концентрацію іонів OH^- визначаємо за формулою:

$$C_{\text{OH}^-} = \nu_{\text{OH}^-} \cdot \alpha \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1 \cdot 0,02 \cdot 4,39 \cdot 10^{-2} = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 2. Розрахувати, при якому розведенні концентрація іонів водню в розчині фенолу буде дорівнювати $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³? Концентраційна константа дисоціації фенолу дорівнює $1,28 \cdot 10^{-10}$.

Із рівняння для константи дисоціації фенолу (RH) визначимо його концентрацію:

$$\text{RH} = \text{H}^+ \cdot \text{R}^-; K_{\text{RH}} = (C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{R}^-}) / C_{\text{RH}}$$

Враховуючи, що $C_{H^+} = C_{R^-} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, знайдемо концентрацію фенолу $C_{RH} = (C_{H^+})^2 / K_{RH} = (1 \cdot 10^{-6})^2 / 1,28 \cdot 10^{-10} = 0,781 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.
Оскільки розведення $V = 1/C$, то отримаємо $1 / 0,781 \cdot 10^{-2} = 128$ дм³/ моль.

Приклад 3. Константа дисоціації масляної кислоти C_3H_7COOH дорівнює $1,54 \cdot 10^{-5}$, а її концентрація – $0,001$ моль/дм³. Розрахувати рН розчину.

Із рівняння для константи дисоціації масляної кислоти визначимо концентрацію іонів водню:

$$RH = H^+ \cdot R^-; K_{RH} = (C_{H^+} \cdot C_{R^-}) / C_{RH}$$

$$C_{H^+} = (K_{RH} \cdot C_{RH})^{1/2} = (1,54 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3})^{1/2} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 1,24 \cdot 10^{-4} = 3,9.$$

Задачі для самостійного розв'язання

1. Константа дисоціації гідроксиду амонію становить $1,79 \cdot 10^{-5}$. Визначити концентрацію іонів OH^- у розчинах, що містять:

а) $0,1$ моль/дм³ NH_4OH ; б) $0,1$ моль/дм³ NH_4OH і $0,1$ моль/дм³ NH_4Cl .

2. Іонний добуток води при $25^\circ C$ дорівнює $1,008 \cdot 10^{-14}$. Визначити ступінь дисоціації води. Яка кількість молекул дисоціювала в 1 мл води?

3. Відношення концентрації іонів гідрогену у водному розчині бензойної кислоти до константи дисоціації цієї кислоти становить 99 . Визначити ступінь дисоціації кислоти у розчині.

4. Розрахувати, скільки води необхідно додати до 1 л розчину, який містить $0,2$ моль/дм³ гідроксиду амонію, щоб кількість молекул, що дисоціювали, стала вдвічі більшою? Ступінь дисоціації прийняти рівним $0,01$.

5. Осмотичний тиск крові складає 0,811 МПа. Яка повинна бути концентрація розчину хлориду натрію, щоб цей розчин був ізотонічним з кров'ю? Ступінь дисоціації NaCl прийняти рівним 0,95.

6. Водні розчини цукру і нітрату і нітрату калію ізотонічні при концентраціях 1,00 і 0,60 відповідно. Розрахувати ступінь дисоціації розчину KNO_3 .

7. Визначити, як зміниться ступінь дисоціації оцтової кислоти ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) концентрацією 1 моль/дм³, якщо до неї додати хлороцтову кислоту ($K_d = 1,38 \cdot 10^{-3}$) такої ж концентрації.

8. Токсичні мікроорганізми botulinus не можуть існувати в овочевих консервах, якщо рН менше, ніж 4,5. При домашньому консервуванні бобів додали 25 мл 0,5 моль/л розчину HCl у банку ємністю 0,5 л. Визначте рН розчину і зробіть висновок, чи безпечно вживати дані консерви.

9. Борна кислота дисоціює тільки за першим ступенем. Концентрація іонів гідрогену в 0,1 моль/л розчині борної кислоти складає $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Розрахувати константу дисоціації борної кислоти.

Контрольні запитання

1. Хто є автором теорії електролітичної дисоціації?
2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
3. Класифікація електролітів за кількістю частинок, на які вони розпадаються при дисоціації та за їх зарядами.
4. Ступінь дисоціації електролітів. Сильні і слабкі електроліти. Навести приклади. Чинники, що впливають на значення ступеня електролітичної дисоціації.

5. Константа дисоціації електrolітів, її зв'язок зі ступенем дисоціації. Чинники, що впливають на значення константи дисоціації електrolітів.
6. Закон розведення Оствальда.
7. Чим пояснюються так звані аномальні теплові ефекти хімічних реакцій з позицій теорії електrolітичної дисоціації?
8. Осмотичний тиск електrolітів. Сутність ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа. Зв'язок між ізотонічним коефіцієнтом і ступенем дисоціації.
9. Дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник.
10. Кислотні і основні властивості електrolітів.
11. Буферні властивості електrolітів. Буферна ємність.
12. Наведіть приклади класичних буферних сумішей і поясніть механізм їх роботи.
13. Недоліки теорії електrolітичної дисоціації.
14. Область застосування теорії електrolітичної дисоціації.
15. Навести приклади розрахунку рН розчинів сильних і слабких кислот та основ.

Розділ 3

ВЗАЄМОДІЯ МІЖ ЕЛЕКТРОЛІТОМ І РОЗЧИННИКОМ

Утворення іонів при розчиненні електролітів потребує певних енергетичних витрат. Теорія електролітичної дисоціації не розглядає походження цієї енергії.

3.1 Сольватація (гідратація) електролітів

За загальноприйнятими уявленнями, які беруть початок у працях І.О. Каблукова (1891 р.), енергія, необхідна для розриву зв'язків у молекулі або в решітці кристалу, а отже, появи іонів, є результатом взаємодії між речовиною, що розчинюється, і розчинником. Завдяки цій взаємодії у розчині утворюються сольватовані, або, у випадку водних розчинів, гідратовані іони. *Сольватований іон слід розглядати як комплекс, координаційна сфера якого утворена молекулами розчинника. Отже, всі іони у розчині знаходяться не у вільному, а у сольватованому стані.* Енергетичні ефекти, які спостерігаються при взаємодії іонів з молекулами розчинника, були названі енергією (теплотою) сольватації.

Усі речовини, які при розчиненні утворюють іони, залежно від їхньої будови та природи зв'язків, можна розбити на дві групи – іонофори та іоногени.

До іонофорів належать сполуки, кристалічна решітка яких побудована з іонів, тобто іони у їх складі є ще до розчинення. Сольватація в цьому випадку є джерелом енергії, необхідної для руйнування решітки з утворенням вільних іонів.

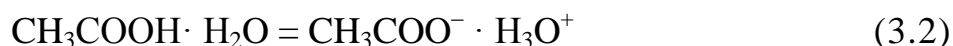
До іоногенів належать молекулярні речовини. При розчиненні іоногенів іони утворюються внаслідок їхньої хімічної взаємодії з розчинником. При

розчиненні іоногенів відбувається розрив зв'язків в молекулах, їх дисоціація на іони і сольватація останніх. Наприклад, коли у воді розчиняється типовий іоноген – оцтова кислота, відбуваються такі реакції:

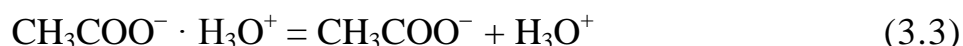
- хімічна взаємодія із розчинником, що призводить до утворення молекулярного комплексу:



- перетворення молекулярного комплексу в іонний двійник в результаті внутрішньомолекулярного перегрупування:



- розпад іонного двійника на вільні іони:



Рівновага останньої реакції зміщена, як правило, вліво, тому іоногени у водних розчинах звичайно є слабкими електролітами і погано проводять електричний струм.

Проте і для іонофорів, і для іоногенів як кінцеві продукти взаємодії між речовиною, що розчиняється, і розчинником виступають сольватові іони, а енергетичні ефекти, що мають місце при цьому, носять назву енергія (теплота) сольватації.

3.2 Визначення теплоти сольватації електролітів і іонів

3.2.1 Визначення теплоти сольватації електроліту за допомогою циклу Габера-Борна.

Для визначення теплоти сольватації електролітів Габер і Борн запропонували використовувати цикли, що ґрунтуються на термодімічному законі Г.І. Гесса.

При розчиненні електроліт МА дисоціює на іони M^{z+} і A^{z-} , які в результаті взаємодії з молекулами розчинника переходять у сольватований стан. Позначимо ці іони в сольватованому стані як M_s^{z+} і A_s^{z-} .



БОРН, Макс (Born, Max) (1882–1970 рр.), німецький і британський фізик-теоретик і математик, один з засновників квантової механіки, лауреат Нобелівської премії з фізики (1954. р.)

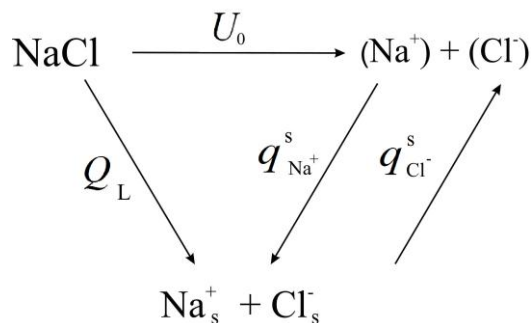
В 1915 р. Борн працював професором теоретичної фізики в Берлінському університеті у М. Планка, де проводив дослідження кристалів разом з Ф. Габером, результати яких відомі під назвою цикла Габера – Борна.

Процес розчинення іонофору (солі, наприклад NaCl) можна здійснити двома шляхами.

Перший шлях – безпосередній перенос електроліту у розчинник, при цьому у розчині утворюються сольватовані іони M_s^{z+} і A_s^{z-} . Розчинення супроводжується тепловим ефектом Q_L .

Другий шлях складається з двох стадій: перша стадія - руйнування кристалічної решітки солі з утворенням вільних іонів M^{z+} і A^{z-} у вакуумі, на що необхідно витрати енергію, яка рівна за значенням і протилежна за знаком енергії кристалічної решітки ($-U_0$); друга стадія – перенос вільних іонів у розчинник з утворенням сольватованих іонів M_s^{z+} і A_s^{z-} і вивільненням теплоти сольватації Q_S .

Весь цикл можна представити схемою:



Теплота сольватації електроліту складається з суми теплоти сольватації катіону і теплоти сольватації аніону, що входять до складу електроліту:

$$Q_S = q_{S+} + q_{S-}. \quad (3.4)$$

Відповідно до закону Г.І. Гесса тепловий ефект реакції не залежить від шляху реакції, а залежить тільки від вихідного і кінцевого стану. Для даного циклу це означає, що

$$Q_L = -U_0 + Q_S, \quad (3.5)$$

звідки

$$Q_S = Q_L + U_0. \quad (3.6)$$

Теплоту розчинення Q_L знаходять експериментально за допомогою калориметра.

Енергія кристалічної решітки розраховується за рівнянням Борна як робота з видалення іонів з решітки, де вони знаходяться на відстані r_0 один від одного на безкінечно велику відстань у вакуумі, тобто:

$$U_0 = \int_{r_0}^{\infty} F dr, \quad (3.7)$$

де F – результуюча сила взаємодії катіонів і аніонів у решітці. Вона включає сили кулонівського притягіння і сили відштовхування (останні визначаються за даними про стисливість кристалів).

Рішення цього рівняння після підстановки значення F приводить до формули Борна:

$$U_0 = K_M N_A \frac{e^2 z^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (3.8)$$

де N_A – стала Авогадро ($N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); K_M – константа Маделунга; e – елементарний заряд ($e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл); z – кількість елементарних зарядів; r_0 – мінімальна відстань між противоіонами (сума кристалохімічних радіусів катіону і аніону), м; ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму, або електрична стала ($\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹); n – коефіцієнт, що характеризує сили відштовхування ($n = 5-12$).

Для наближених розрахунків енергії кристалічної решітки використовують формулу А.Ф. Капустинського:

$$U_0 = 1072,2 \cdot 10^{-10} \nu (z_+ \cdot z_-) / (r_+ + r_-), \quad (3.9)$$

де ν – число катіонів і аніонів в молекулі.

Розрахувавши значення енергії кристалічної решітки і експериментально вимірявши теплоту розчинення, можна визначити теплоту сольватації електроліту.

3.2.2 Визначення теплоти сольватації іонів за методом Бернала і Фаулера. Різниці теплоти сольватації (гідратації) електролітів з одним спільним іоном, наприклад,

$$Q_{\text{NaCl}}^S - Q_{\text{KCl}}^S = 84 \text{ кДж} \quad Q_{\text{NaBr}}^S - Q_{\text{KBr}}^S = 88 \text{ кДж}$$

або

$$Q_{\text{NaF}}^S - Q_{\text{NaCl}}^S = 71 \text{ кДж} \quad Q_{\text{KF}}^S - Q_{\text{KCl}}^S = 71 \text{ кДж}$$

мало відрізняються одна від одної. Отже, теплота гідратації сполук адитивно складаються з теплоти гідратації іонів, що їх утворюють. Здобуті значення теплоти гідратації показують, що розміри іонів відіграють важливу роль у

процесі гідратації. Як правило, ці теплоти в ряду близьких за властивостями іонів збільшуються зі зменшенням їхніх радіусів.

Виходячи з наведеного вище, Дж. Бернал і Р. Фаулер для визначення теплоти сольватації іонів запропонували вибрати електроліт, утворений іонами з однаковими кристалохімічними радіусами, наприклад KF, у якого $r_{K^+} = r_{F^-} = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м. Визначивши за допомогою циклу Габера – Борна теплоту сольватації KF (Q_{KF}^S), можна розрахувати теплоти сольватації іонів K^+ і F^- як

$$q_{K^+}^S = q_{F^-}^S = \frac{Q_{KF}^S}{2}. \text{ Проте Дж. Бернал і Р. Фаулер не враховували асиметрію}$$

диполя води, у якого позитивний полюс молекули розташований ближче до краю, ніж негативний. Внаслідок такої асиметрії позитивний полюс диполя води підходить ближче до центра аніону, ніж негативний до центра катіону, тобто у гідратовану стані радіуси іонів K^+ і F^- не будуть однаковими, отже, ділити навпіл теплоту гідратації KF не є правомірним.

К.П. Міщенко і Е. Ланге врахували асиметрію диполя води, яка складає $0,28 \cdot 10^{-10}$ м. Тому замість KF вони запропонували взяти електроліт, у якого радіус аніона більший за радіус катіона на подвійний фактор асиметрії, тобто на $0,56 \cdot 10^{-10}$ м. У такому випадку в гідратованому стані іони будуть мати однакові радіуси. В якості такого електроліту ідеально підійшов CsJ, у якого радіус іона йоду більший за радіус іону цезію на $0,55 \cdot 10^{-10}$ м. Визначивши теплоту гідратації CsJ, можна розрахувати теплоти гідратації окремих іонів:

$$q_{Cs^+}^S = q_{J^-}^S = \frac{Q_{CsJ}^S}{2}. \tag{3.10}$$

Визначивши теплоти гідратації цих іонів, можна встановити теплоти гідратації будь-яких іонів, комбінуючи катіон цезію з різними аніонами, аніон йоду – з іншими катіонами.

3.2.3 *Розрахунок енергії сольватації іонів за методом безперервного середовища (метод Борна)*. Одна з перших спроб теоретичного розрахунку енергій гідратації окремих іонів належить М. Борну (1920 р.). Його метод ґрунтується на припущенні, що енергія гідратації (сольватації) іона U_S дорівнює різниці потенціальної енергії іона у вакуумі U_V і в розчині U_L :

$$U_{Si} = U_{Vi} - U_{Li}. \quad (3.11)$$

Даний метод отримав назву методу безперервного середовища. Це пояснюється тим, що Борн розглядав розчинник як безперервне середовище з певною діелектричною проникністю ϵ , тобто побудова молекул і структура розчинника не розглядалися.

Після підстановки в рівняння (3.11) виразів для потенціальних енергій іона у вакуумі (U_{Vi}) і у розчині (U_{Li}) отримуємо:

$$U_{Si} = N_A \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} - N_A \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = N_A \frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (3.12)$$

Згідно з рівнянням (3.12) енергія сольватації іона визначається його зарядом і розмірами, а також діелектричною проникністю розчинника. Слід звернути увагу, що в рівняння входить діелектрична стала розчинника, а не розчину, що призводить до деяких похибок.

Рівняння (3.12) можна застосовувати до будь-яких розчинів, якщо тільки відома їх діелектрична проникність. Дане рівняння наглядно пояснює роль діелектричної сталої розчинника ϵ : чим ϵ більша, тим більша енергія вивільнюється при сольватації U_{Si} , тим краще дисоціює електроліт, тим більше значення має ступінь дисоціації α .

Диполі розчинника розташовуються навкруги даного іону у вигляді сольватної оболонки. Знак заряду іону при цьому зберігається. Оскільки розчинник є діелектриком, то сольватна оболонка перешкоджає

зближенню різнойменно заряджених іонів, тобто їх асоціації в молекули. Тому, чим більша діелектрична стала розчинника, тим вище ступінь дисоціації електроліту α .

У сольватованого іона виділяють внутрішню і зовнішню сольватні оболонки. Молекули розчинника, що входять до внутрішньої оболонки, міцно зв'язані з іоном і переміщуються разом з ним. Кількість молекул розчинника, що утворили внутрішню оболонку, називається числом сольватації (гідратації). Зовнішня оболонка розташовується навколо внутрішньої. Молекули розчинника, що входять до зовнішньої оболонки, разом з іоном не переміщуються, але вони певним чином орієнтовані і тим самим відрізняються від інших молекул розчинника.

Кількісний зв'язок між діелектричною сталою розчинника і здатністю електроліту до дисоціації встановлюється рівнянням Вальдена – *добуток діелектричної сталої розчинника на корінь кубічний з розведення електроліту є величина стала:*

$$\varepsilon\sqrt[3]{V} = \text{const} . \quad (3.13)$$

У рівнянні (3.13) V – розведення, яке необхідно здійснити, щоб отримати одне і те ж значення α при переході від одного розчинника до іншого.

З рівняння видно, що чим менша діелектрична проникність розчинника, тим більше треба розбавляти розчин.

Таким чином, сольватація іонів пояснює дисоціацію електролітів. Енергія сольватації і діелектрична проникність розчинника визначають ступінь дисоціації електроліту. Завдяки сольватній оболонки, що утворюється молекулами розчинника з високою діелектричною проникністю, електроліт у розчині знаходиться у дисоційованому стані.

3.3 Практичне заняття за темою «Сольватація іонів»

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити теплоту гідратації NaCl, якщо для NaCl відома теплота розчинення $Q_L = -4$ кДж · моль⁻¹; константа $n = 7,5$; радіуси іонів по Полінгу $r_{\text{Na}^+} = 0,95 \cdot 10^{-10}$ м і $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м; константа Маделунга $K_M = 1,748$.

Відповідно до циклу Габера – Борна теплота гідратації (Q_S) знаходиться як сума теплоти розчинення і енергії кристалічної решітки:

$$Q_S = Q_L + U_0.$$

Енергію решітки розраховуємо за рівнянням Борна:

$$U_0 = \{ [6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2] / 4 \cdot 3,142 \cdot 8,854 \cdot 10^{-14} (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10} \} \cdot (1 - 1/7,5) = 602 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

$$Q_S = -4 + 762 = 758 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Приклад 2. Визначити концентрацію акрилової кислоти в етиловому спирті, при якій ступінь дисоціації такий же, як і у водному розчині при розведенні $V = 32000$. Діелектрична стала води 80; діелектрична стала етилового спирту 25.

При розв'язуванні цієї задачі застосовується правило Вальдена:

$$\varepsilon^3 \sqrt{V} = \text{const}, \text{ або } \varepsilon^3_{(\text{води})} V_{(\text{води})} = \varepsilon^3_{(\text{спирту})} V_{(\text{спирту})}.$$

Підставивши необхідні значення, отримаємо:

$$V_{(\text{спирту})} = [\varepsilon^3_{(\text{води})} V_{(\text{води})}] / \varepsilon^3_{(\text{спирту})} = (80^3 \cdot 32000) / 25^3 = 1,048 \cdot 10^6 \text{ дм}^3 / \text{моль}.$$

$$\text{Звідси } C = 1/V = 1/1,048 \cdot 10^6 = 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Задачі для самостійного розв'язування

1. Розрахувати потенціальну енергію іонів літію, калію і рубідію в розбавлених водних розчинах. Радіуси іонів прийняти за Полінгом рівними $0,6 \cdot 10^{-10}$ м; $1,33 \cdot 10^{-10}$ м; $1,48 \cdot 10^{-10}$ м відповідно.

2. Розрахувати енергію кристалічної ґратки за моделлю Борна для фторидів літію, натрію, калію і рубідію, які мають кристалічну ґратку типу

NaCl. Константа Маделунга дорівнює 1,748. Константи n прийняти рівними 5,50; 6,50; 7,50; 8,00 відповідно. Радіуси іонів взяти за Полінгом.

3. Визначити енергію гідратації за Борном іонів літію, калію, рубідію і фтору. Радіуси іонів взяти за Полінгом.

4. Ступінь дисоціації оцтової кислоти у водному розчині дорівнює 0,01, а її константа дисоціації – $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначити концентрацію оцтової кислоти. Якою повинна бути концентрація цієї кислоти у розчині етилового спирту, щоб ступінь її дисоціації не змінився у порівнянні з водним розчином? Діелектрична стала води 80; діелектрична стала етилового спирту 25.

5. Константа дисоціації акрилової кислоти у водному розчині становить $K_d = 5,52 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначити молярну концентрацію і ступінь дисоціації цієї кислоти у водному розчині з рН = 4,5. Якою повинна бути концентрація оцтової кислоти у нітробензолі, щоб ступінь її дисоціації не змінився у порівнянні з водним розчином. Діелектрична стала води 80; діелектрична стала нітробензола 26.

Контрольні запитання

1. Сутність явища сольватація. Що являє собою сольватований іон?
2. Теплові і енергетичні ефекти, що мають місце при сольватації іонів.
3. Що являють собою іонофори і іоногени? Механізм їх дисоціації.
4. Визначення теплоти сольватації електроліту за допомогою циклу Габера – Борна.
5. Формули для розрахунку енергії кристалічної ґратки електроліту.
6. Визначення теплоти сольватації окремих іонів за методом Бернала і Фаулера.
7. Визначення теплоти сольватації окремих іонів за методом Міщенко і Ланге.

8. Теоретичний метод розрахунку енергії сольватації іонів (метод безперервного середовища Борна).
9. Розрахунок потенціальної енергії іонів у вакуумі і у розчині. Розрахунок енергії сольватації окремого сорту іонів.
10. Вплив діелектричної сталої розчинника на здатність електроліту до дисоціації.
11. Внутрішня та зовнішня сольватні оболонки іонів.
12. Правило Вальдена. Як впливає природа розчинника на здатність електроліту до дисоціації.
13. Причини дисоціації електролітів.
14. Вплив енергії сольватації і діелектричної сталої розчинника на здатність електроліту до дисоціації.

Розділ 4

ТЕОРІЯ МІЖІОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Реальні системи відрізняються від ідеальних насамперед тим, що в них виявляються сили взаємодії між частинками.

Певна аналогія в розвитку теорії розчинів електролітів і теорії газових систем полягає в тому, що в обох випадках спочатку передбачалося, що система подібна до ідеальної і що між утворюваними частинками відсутні сили взаємодії. Застосування отриманих на основі таких уявлень законів до реальних систем призводило до значних розходжень між теорією і дослідом. У зв'язку з цим для газів замість простого рівняння газового стану пропонувалося більш складне рівняння Ван-дер-Ваальса з поправочними коефіцієнтами на сили взаємного притягання і відштовхування.

В теорії розчинів пішли іншим шляхом. З переходом від ідеальних систем до реальних форму рівнянь залишили незмінною, але параметрам, які визначають склад системи, приписується інший зміст.

4.1 Активність і коефіцієнт активності

4.1.1. Поняття активності і коефіцієнта активності. Середня активність, середній коефіцієнт активності. Міжїонна взаємодія в рівноважних умовах проявляється у тому, що не всі присутні у розчині іони однаково «активні». Активності частинок відображають цю взаємодію і можуть бути подані у вигляді добутку концентрації c на деякий множник f – так званий коефіцієнт активності:

$$a = fc . \quad (4.1)$$

Коефіцієнт f , який включає поправку на міжїонну взаємодію, називають коефіцієнтом активності, а концентрацію, виправлену з урахуванням міжїонної

взаємодії, називають активністю a . Таким чином, при переході від ідеальних систем до реальних для того, щоб форма рівнянь залишалася незмінною, замість концентрацій використовують активності. Наприклад, замість рівняння, яке описує дисоціацію кислоти в ідеальних умовах:

$$K_D = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \quad (4.2)$$

для реальних розчинів використовується рівняння

$$K_D = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (4.3)$$

Обидва рівняння збігаються за формою, але рівняння (4.3) оперує не концентраціями, а активностями, завдяки чому забезпечується сталість K_D .

Сили міжіонної взаємодії залежать не тільки від концентрації, а й від природи електроліту, тому є індивідуальними для кожного електроліту і визначаються експериментально. У зв'язку з тим, що визначити експериментально активність окремого сорту іонів неможливо (із-за неможливості приготувати розчин, у якому будуть присутні тільки катіони або тільки аніони), введено поняття середньої активності електроліту.

Середня активність електроліту є середнім геометричним з активностей окремих іонів, що входять до складу електроліту:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{1/v}, \quad (4.4)$$

де $v = v_+ + v_-$.

Аналогічно можна визначити **середню концентрацію електроліту**:

$$c_{\pm} = \left(c_+^{v_+} c_-^{v_-} \right)^{1/v} \quad (4.5)$$

і середній коефіцієнт активності:

$$f_{\pm} = (f_+^{v_+} f_-^{v_-})^{1/v} \quad (4.6)$$

Загальна активність електроліту розраховується за формулами:

$$a_{\text{ел}} = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = a_{\pm}, \text{ або } c_{\pm} f_{\pm} \quad (4.7)$$

Іонні концентрації і загальна концентрація зв'язані між собою співвідношеннями:

$$c_+ = v_+ c_{\text{ел}} \quad \text{і} \quad c_- = v_- c_{\text{ел}}, \quad (4.8)$$

звідси випливає, що загальна активність електроліту становить:

$$a_{\text{ел}} = a_{\pm}^v = (c_{\pm} f_{\pm})^v \quad (4.9)$$

Таким чином, в реальних розчинах замість концентрації необхідно використовувати активність. Наприклад, водневий показник в реальних розчинах дорівнює десятковому логарифму не концентрації, а активності іонів, взятому з протилежним знаком:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (4.10)$$

4.1.2 Залежність середнього коефіцієнту активності від концентрації. Іонна сила розчину. Значення коефіцієнту активності залежить від природи електроліту, температури і концентрації. В усіх електролітах коефіцієнти активності для нескінечно розведених розчинів дорівнюють одиниці. Із збільшенням концентрації коефіцієнт активності поступово зменшується і при

певному її значенні, що залежить від природи електроліту й від температури розчину, стає мінімальним. Подальше зростання концентрації веде до підвищення коефіцієнта активності, і в дуже концентрованих розчинах він може бути більшим від одиниці, як видно з рис. 4.1.

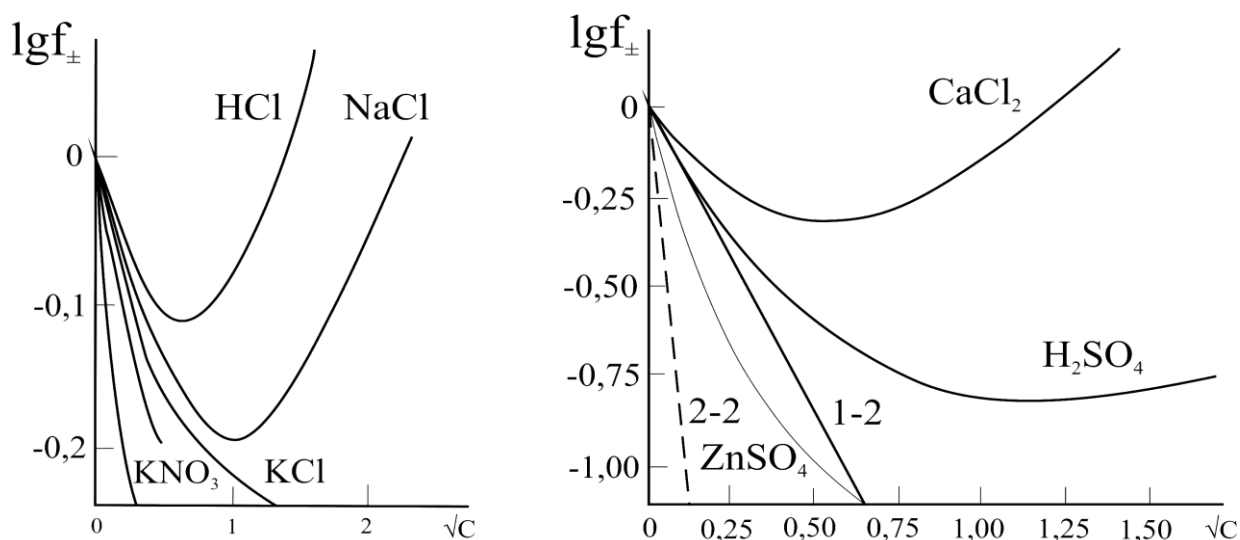


Рис. 4.1. Залежність середнього коефіцієнта активності від концентрації для 1–1 електролітів (а) і для 1–2 та 2–2 електролітів (б)

Проте такий результат не суперечить (як це було зі ступенем електролітичної дисоціації) фізичному змісту коефіцієнта активності як величини, що відображує сили міжйонної взаємодії. Така залежність коефіцієнта активності від концентрації пояснюється наступним. При нескінченному розведенні, коли іони віддалені один від одного на великі відстані, сила взаємодії між ними не виявляється. Розчин поводить себе як ідеальна система, концентрація не відрізняється від активності, і коефіцієнт активності дорівнює одиниці.

$$c \rightarrow 0; \quad a \rightarrow c; \quad f \rightarrow 1.$$

В міру збільшення концентрації іони зближуються, між ними виникають сили взаємодії, насамперед сили взаємного притягання, і коефіцієнт активності

зменшується. При певних концентраціях, поряд з кулонівськими силами притягання між різнойменно зарядженими іонами, починають з'являтися й сили некулонівського відштовхування, що діють на менших відстанях. Коли ці сили врівноважуються, що в певному розумінні еквівалентне відсутності взаємодії між іонами, коефіцієнт активності знову дорівнюватиме одиниці. У ще більш концентрованих розчинах сили відштовхування переважають, і коефіцієнт активності набуває значень, більших від одиниці.

Г.Н. Льюїсом було встановлено, що в області низьких концентрацій середні коефіцієнти активності електроліту залежать від загальної концентрації всіх присутніх електролітів і зарядів їхніх іонів, але не залежать від хімічної природи електролітів. Враховуючи це, Г.Н. Льюїс і М. Рендалл ввели поняття іонної сили розчинів J , що визначається як півсума добутків концентрацій іонів на квадрати їхніх зарядів:

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 . \quad (4.11)$$

З рівняння випливає, що для 1-1 електролітів іонна сила збігається за величиною з їхньою концентрацією, а для інших електролітів вона більша за концентрацію. Наприклад, для 2-2 електроліту з молярністю c іонна сила дорівнює в чотири рази більшій концентрації: $J = \frac{1}{2} (c \cdot 2^2 + c \cdot 2^2) = 4 c$.

У розведених розчинах сильних електролітів логарифм середнього коефіцієнта активності лінійно залежить від квадратного кореня з його іонної сили:

$$\lg f_{\pm} = - h \sqrt{J} , \quad (4.12)$$

де h – коефіцієнт, який знаходиться експериментально.

З підвищенням концентрації ця залежність порушується.

4.2 Термодинамічні основи теорії міжїонної взаємодії

Згідно з теорією Льюїса коефіцієнти активності виявляються лише формальними поправковими множниками, які визначаються експериментально. Вони не пов'язані безпосередньо з природою розчинів і не піддаються теоретичним розрахункам. Відомо, що реальні розчини відрізняються від ідеальних енергією взаємодії між частинками, що їх утворюють, тобто повинна існувати певна залежність між коефіцієнтами активності електроліту і енергією взаємодії між частинками.

Ця залежність може бути встановлена на підставі термодинамічних даних. Термодинамічний потенціал реального розчину G відрізняється від термодинамічного потенціалу ідеального розчину \bar{G} на значення, що відповідає енергії міжїонної взаємодії G' :

$$G = \bar{G} + G'. \quad (4.13)$$

Будь-яку термодинамічну функцію можна виразити через її парціальне молярне значення для i -го компонента, якщо її значення визначається станом системи (P, T, V) і концентрацією – числом молей компонентів $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$, як часткову похідну по числу частинок:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_1, n_2, \dots} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_1, n_2, \dots} + \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_1, n_2, \dots}. \quad (4.14)$$

Змінення термодинамічної функції по числу частинок даного компонента за умови сталості числа частинок всіх інших компонентів, а також параметрів $(P, T, \text{і т.п.})$, що характеризують дану функцію, являє собою хімічний потенціал μ_i або парціальне молярне значення термодинамічного потенціалу, тобто:

$$\mu_i = \bar{\mu}_i + g_i, \quad (4.15)$$

де μ_i і $\overline{\mu}_i$ – хімічні потенціали i -го компонента в реальному та ідеальному розчині відповідно; g_i – парціальна молярна енергія взаємодії, віднесена до i -го сорту іонів.

Для ідеального розчину хімічний потенціал може бути вираженим через концентрацію i -го компонента:

$$\overline{\mu}_i = \overline{\mu}_{i0} + kT \ln c_i, \quad (4.16)$$

де $\overline{\mu}_{i0}$ – стандартний хімічний потенціал.

Це ж рівняння для реального розчину потрібно записати через активність i -го компоненту:

$$\mu_i = \overline{\mu}_{i0} + kT \ln a_i. \quad (4.17)$$

Оскільки $a_i = f_i c_i$, то $\mu_i = \overline{\mu}_{i0} + kT \ln c_i + kT \ln f_i$. Звідси

$$\mu_i = \overline{\mu}_{i0} + kT \ln f_i. \quad (4.18)$$

Співставлення рівнянь (4.15) і (4.18) показує, що

$$g_i = kT \ln f_i. \quad (4.19)$$

Таким чином коефіцієнт активності може бути розрахований теоретично, виходячи зі значення парціальної молярної енергії міжіонної взаємодії, тобто енергії взаємодії, віднесеної до i -го сорту іонів. В свою чергу для визначення цієї енергії необхідно мати дані щодо взаємного розподілу іонів у розчині та мати уяву про природу сил, які діють між ними.

4.3 Розподіл іонів у розчині за Арреніусом і Гхошем

Третій постулат теорії Арреніуса визначає розчини електролітів як ідеальні системи. Відповідно до цього постулату треба припустити, що іони в розчинах розміщені хаотично й сили взаємодії між ними дорівнюють нулю. Таке припущення приводить (незалежно від складу розчину) до одного-єдиного значення коефіцієнта активності, а саме – до значення $f_{\pm} = 1$, що суперечить досліду й свідчить про нереальність моделі розчину за С. Арреніусом.

Інший погляд на природу розчинів електролітів висловив індійський учений Д. Гхош (1918–1920). За теорією Гхоша, іони в розчині розміщаються в тому самому порядку, що й у кристалічній решітці відповідного твердого тіла. Відмінність полягає головним чином у тому, що відстані між двома сусідніми іонами в розчині більші, ніж у вихідному кристалі. Процес розчинення ототожнюється при цьому з набуханням («набухлий кристал»). Простір між іонами заповнюється молекулами розчинника, і сили взаємодії послаблюються внаслідок збільшення діелектричної проникності та відстані між іонами. Сили взаємодії між іонами мають електростатичну кулонівську природу.

За допомогою цих та ряду інших постулатів Д. Гхош вивів формули для розрахунку вільної енергії розчину, коефіцієнта активності, теплот розведення тощо. В області помірних концентрацій ці формули якісно узгоджені з дослідом. Проте передумови теорії Гхоша не узгоджуються із сучасними даними про будову розчинів, і багато її висновків суперечать досліду. Результати рентгенівських та інших методів дослідження структури розчинів не підтверджують думки Д. Гхоша про збереження в розчинах електролітів кристалічної решітки вихідних сполук. Суперечності між теорією Гхоша і дослідом пояснюються насамперед тим, що в ній не враховується роль теплового руху, який у розчинах повинен порушувати впорядковане розміщення іонів, подібно до їх розміщення в кристалі.

4.4 Теорія міжіонної взаємодії Дебая і Гюккеля

4.4.1 Модель розчину електроліту за Дебаєм і Гюккелем. Сучасна теорія розчинів електролітів, основні положення якої сформульовані у 1923 р. П. Дебаєм і Е. Гюккелем, виникла як спроба вдосконалити теорію Гхоша.



Дебай (Debye), Петер Джозеф Вільям (1884–1966 рр.) Нідерландський фізик, лауреат Нобелівської премії з хімії (1936 р.)

П. Дебай вніс фундаментальний вклад у вивчення сильних електролітів, речовин, які розпадаються в розчинах на позитивні й негативні іони. Розроблена ним разом з Еріхом Гюккелем теорія щодо розподілу і взаємодії іонів в розчинах електролітів опублікована в 1923 р. (теорія Дебая – Хюккеля), дозволяє математично точно розрахувати середні коефіцієнти активності і коефіцієнти активності окремих іонів у розчинах сильних електролітів.

П. Дебай і Е. Гюккель прийняли основну ідею Гхоша про те, що кожний іон у розчині оточений іонами протилежного знака заряду, проте в розчинах іони в результаті теплового руху розміщуються навколо будь-якого іона, обраного за центральний, у вигляді сфери. Оскільки в розчині переважає поступальний рух (а не коливальний, як у кристалах), іони, що входять до складу сфери, яка оточує центральний іон, безперервно обмінюються місцями з іншими іонами. Таку статистичну сферу називають іонною атмосферою. Всі іони розчину рівноцінні, кожний з них є центральним, оточеним іонною атмосферою, і водночас кожний центральний іон входить до складу іонної атмосфери будь-якого іншого іона (рис. 4.2).

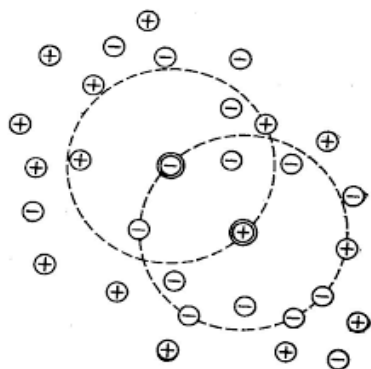


Рис. 4.2. Модель іонної атмосфери за Дебаєм – Гюккелем

Існування іонних атмосфер і є тією характерною ознакою, якою, за Дебаєм і Гюккелем, відрізняються реальні розчини електролітів від ідеальних.

Зміна енергетичного стану іонів на величину g_i з переходом від ідеальних розчинів до реальних є наслідком впливу іонних атмосфер на центральні іони. Обчислення коефіцієнтів активності за Дебаєм і Гюккелем зводиться до знаходження виразу енергії g_i через властивості розчинів, доступні прямому визначенню.

4.4.2 Основні положення першого наближення теорії Дебая і Гюккеля.

П. Дебай і Е. Гюккель поставили перед собою ціль отримати рівняння для теоретичного розрахунку коефіцієнта активності. При створенні теорії було зроблено кілька припущень, а саме:

1. Число іонів у розчині визначається аналітичною концентрацією електроліту, оскільки він вважається повністю дисоційованим ($\alpha = 1$). Це положення є справедливим тільки для розбавлених розчинів сильних електролітів.

2. Власними розмірами іонів можна знехтувати порівняно з відстанями між ними та з загальним об'ємом розчину. Отже іони ототожнюються з матеріальними точками, і всі їх властивості зводяться лише до величини заряду. Це припущення також справедливе тільки для розбавлених розчинів 1–1 електролітів, оскільки при підвищенні концентрації, як при збільшенні заряду іонів, розміри іонної атмосфери стають порівняними з власними розмірами іонів, що призводить до викривлення результатів розрахунків.

3. Взаємодія між іонами вичерпується кулонівськими силами. Накладання електростатичних сил на сили теплового руху приводить до розподілу іонів у вигляді статистичної кульової іонної атмосфери. Це припущення також справедливе тільки для розведених розчинів. З підвищенням концентрації середня відстань між іонами зменшується, і поряд з

електростатичними силами з'являються інші сили, що діють на ближчій відстані, насамперед сили Ван-дер-Ваальса.

4. Розчин електроліту характеризується певною діелектричною проникністю, яка приймається рівній діелектричній проникності чистого розчинника, що припустиме тільки для розведених розчинів. Для більш концентрованих розчинів необхідно враховувати зміну діелектричної проникності з концентрацією електроліту.

5. Розподіл іонів навколо будь-якого центрального іона відповідає класичній статистиці Максвелла – Больцмана. При використанні такого припущення залишалося неясним питання, наскільки справедливе застосування класичної статистики до сукупності іонів. Фактично в теорії Дебая – Гюккеля використовується розподіл іншого типу, відмінний від больцманівського. У ній після розкладання показникової функції в ряд відкидаються всі члени розкладу, крім першого (для несиметричних електролітів) або крім перших двох (для симетричних електролітів). При цьому припускалось, що енергія електростатичної взаємодії набагато менша за енергію теплового руху іонів ($ez\Psi/kT$), що виконується тим краще, чим нижчі концентрація і заряди іонів.

4.4.3 Алгоритм розрахунку енергії міжіонної взаємодії та коефіцієнтів активності. Енергія міжіонної взаємодії знаходиться як енергія зарядження центрального іона від 0 до заряду q_i в електричному полі зі значенням потенціалу Ψ' тобто:

$$g_i = 1/2 q_i \Psi', \quad (4.20)$$

де Ψ' – потенціал, створюваний іонною атмосферою у точці перебування центрального іону.

Алгоритм розрахунку енергії міжіонної взаємодії і коефіцієнта активності складається з таких кроків:

- заряд центрального іона розраховується як $q_i = ez_i$;

- для знаходження Ψ' спочатку здійснюється розрахунок потенціалу Ψ , який являє собою середнє значення потенціалу, що створюється іонною атмосферою і центральним іоном у точці знаходження елементарного об'єму dv ;

- розрахунок потенціалу центрального іона Ψ_i ;

- визначення потенціалу іонної атмосфери Ψ_{ia} за правилом суперпозиції потенціалів як різниці між середнім значенням потенціалу Ψ і значенням потенціалу центрального іона Ψ_i :

$$\Psi_{ia} = \Psi - \Psi_i ; \quad (4.21)$$

- розрахунок Ψ' – потенціалу, який створюється іонною атмосферою в точці перебування центрального іона, як граничне значення Ψ_{ia} при $r \rightarrow 0$:

$$\psi' = \lim_{r \rightarrow 0} \psi_{ia} ; \quad (4.22)$$

- визначення енергії міжіонної взаємодії за рівнянням

$$g_i = \frac{1}{2} q_i \psi' ; \quad (4.23)$$

- розрахунок коефіцієнта активності за формулою

$$\ln f_i = \frac{g_i}{kT} . \quad (4.24)$$

4.4.4 Розрахунок енергії міжіонної взаємодії. Енергія, пов'язана із взаємодією іонної атмосфери і центрального іона має електричне походження, тому вона повинна бути функцією густини електричного заряду й потенціалу,

які створюються іонною атмосферою. Через те що іонна атмосфера являє собою статистичне утворення, можна не враховувати дискретного розподілу зарядів і використовувати рівняння Пуассона для зв'язку між середньою густиною заряду ρ і відповідним йому значенням потенціалу Ψ :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (4.25)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа;

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}. \quad (4.26)$$

До рівняння Пуассона входять дві невідомі величини: ρ і Ψ . Для їх визначення треба мати друге рівняння, яке б пов'язувало обидві ці змінні. П. Дебай і Е. Гюккель отримали потрібне рівняння наступним чином.

Нехай об'єм розчину дорівнює V , повне число іонів першого виду дорівнює N_1 , другого – N_2 , i -го – N_i й останнього – N_k , а їхні заряди дорівнюють відповідно $e_0 z_1, e_0 z_2, e_0 z_i, e_0 z_k$. Оскільки число зарядів позитивних і негативних іонів електроліту однакове, то $\sum N_i e_0 z_i = 0$.

Умова електронейтральності справедлива не тільки для розчину в цілому, а й для будь-якого даного елемента його об'єму, досить великого порівняно з розмірами іона.

Якщо обрано об'єм розчину, що дорівнює одиниці, то $\sum n_i e_0 z_i = 0$, де n_i – число іонів i -го сорту в одиниці об'єму.

Проте заряд деякого елемента об'єму dv , що знаходиться поблизу якогось іона і переміщується разом з ним у результаті теплового руху, відрізнятиметься від нуля внаслідок існування іонної атмосфери (рис.4.3).

Якщо центральний іон, розміщений на початку координат, заряджений позитивно, то елемент об'єму dv матиме надлишковий негативний заряд.

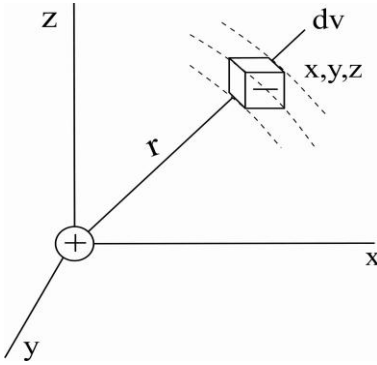


Рис. 4.3. Схема розподілу зарядів у полі центрального іона

Припускаючи, що до розподілу іонів у розчині застосовний принцип Больцмана і що сили, які діють між іонами, за своєю природою електростатичні, число негативних іонів в елементарному об'ємі dv можна виразити як

$$dn_- = n_- \exp\left(-\frac{e_0 z_-}{kT}\right) dv, \quad (4.27)$$

а число позитивних відповідно

$$dn_+ = n_+ \exp\left(-\frac{e_0 z_+}{kT}\right) dv. \quad (4.28)$$

Заряд елемента об'єму dv дорівнюватиме:

$$q = n_- \exp\left(-\frac{e_0 z_-}{kT}\right) dv - n_+ \exp\left(-\frac{e_0 z_+}{kT}\right) dv, \quad (4.29)$$

а густина заряду $\rho = \sum \frac{e_0 z_i dn_i}{dv}$ становить:

$$\rho = n_- \exp\left(-\frac{e_0 z_-}{kT}\right) - n_+ \exp\left(-\frac{e_0 z_+}{kT}\right). \quad (4.30)$$

Враховуючи, що в розчині є різні іони, і приписуючи z_i знак, який відповідає заряду іона, можна написати:

$$\rho = e_0 \sum z_i n_i \exp\left(-\frac{e_0 z_i \psi}{kT}\right). \quad (4.31)$$

Підстановка ρ з виразу (4.31) в рівняння Пуассона (4.25) дає

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} e_0 \sum z_i n_i \exp\left(-\frac{e_0 z_i \psi}{kT}\right). \quad (4.32)$$

Рівняння (4.32) в його загальному вигляді важке для розв'язання. Щоб спростити його, П. Дебай і Е. Гюккель припустили, що $e_0 z_i \psi \ll kT$, тобто що електростатична взаємодія мала порівняно з тепловою енергією. Розклавши показникову функцію в ряд: $\exp\left(-\frac{e_0 z_i \psi}{kT}\right) = 1 - \frac{e_0 z_i \psi}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{e_0 z_i \psi}{kT}\right)^2 - \dots$ і т.д., вони обмежилися лише двома його першими її членами і дістали для ρ таке рівняння:

$$\rho = e_0 \sum z_i n_i - \frac{e_0^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \psi. \quad (4.33)$$

Перший член правої частини рівняння (4.33) за умовою електро-нейтральності дорівнює нулю, звідки :

$$\rho = -\frac{e_0^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \psi \quad (4.34)$$

і, отже,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \sum z_i^2 n_i \psi \quad (4.35)$$

або, якщо ввести позначення:

$$\chi = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \sum z_i^2 n_i}, \quad (4.36)$$

отримаємо:

$$\nabla^2 \psi = \chi^2 \psi. \quad (4.37)$$

Величина χ , точніше $1/\chi$, має, як це буде показано пізніше, велике значення в теорії розчинів електролітів. Ураховуючи кульову симетрію іонної атмосфери, можна написати рівняння Пуассона в полярних координатах:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \chi^2 \psi. \quad (4.38)$$

Рішення даного рівняння дає значення потенціалу центрального іона ψ_i (4.39) і середнє значення потенціалу Ψ (4.40):

$$\psi_i = \frac{e_0 z_i}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r}; \quad (4.39)$$

$$\psi = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\chi r}. \quad (4.40)$$

Потенціал іонної атмосфери знаходиться за рівнянням

$$\psi_{ia} = \psi - \psi_i = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\chi r} - \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4.41)$$

Для обчислення енергії взаємодії треба визначити потенціал іонної атмосфери в точці перебування центрального іона, тобто знайти $\lim \psi_{ia}$ при $r \rightarrow 0$. Це можна зробити, використовуючи той самий прийом, тобто розкладаючи показникову функцію в ряд i , нехтуючи вищими членами розкладу. В результаті отримаємо:

$$\psi' = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \chi. \quad (4.42)$$

Величину ψ' відповідно до рівняння можна розглядати як потенціал, створений у точці перебування центрального іона іншим іоном з протилежним знаком, що міститься від центрального іона на відстані $1/\chi$. Величина $1/\chi$ називається характеристичною довжиною. Через те що потенціал створюється не поодиноким іоном, а всією іонною атмосферою, $1/\chi$ можна ототожнити з радіусом іонної атмосфери, тобто $r = 1/\chi$.

Підстановка ψ' в рівняння $g_i = \frac{1}{2} q_i \psi'$ дає формулу

$$g_i = -\frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi. \quad (4.43)$$

Розрахувавши енергію міжйонної взаємодії g_i , визначасмо значення коефіцієнту активності:

$$RT \ln f_i = N_A g_i = -N_A \frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi. \quad (4.44)$$

Після підстановки в рівняння (4.44) величини χ і співвідношення $k = R/N_A$, отримаємо основне рівняння першого наближення теорії Дебая – Гюккеля для коефіцієнта активності окремого іона:

$$\ln f_i = N_A g_i = -\frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \chi. \quad (4.45)$$

Після підстановки χ у формулу (4.45) отримуємо:

$$\ln f_i = N_A g_i = -\frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum n_i z_i^2} \quad (4.46)$$

або

$$\ln f_i = -\frac{e_0^3 z_i^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum 2 \cdot 1000 N_A J}, \quad (4.47)$$

де J – йонна сила розчину, яка визначається за формулою

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (4.48)$$

Після об'єднання всіх констант (e_0 , N_A , ϵ_0 , k , π) та величин, сталих за даних умов (ϵ і T), у коефіцієнт A і переходу до десятинного логарифму, отримуємо рівняння

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{J}. \quad (4.49)$$

Це рівняння отримало назву *граничного закону Дебая – Гюккеля*.

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

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{J}. \quad (4.50)$$

Для водних розчинів 1-1 електролітів при $T = 298 \text{ K}$ можна записати як

$$\lg f_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{J}. \quad (4.51)$$

4.4.5 Подальший розвиток теорії Дебая і Гюккеля. Першу спробу вдосконалити теорію Дебая і Гюккеля та розширити сферу її застосування зробили самі автори. У другому наближенні вони відмовилися від уявлення про іони як про матеріальні точки і спробували врахувати кінцеві розміри іонів, наділивши кожний електроліт деяким середнім діаметром a . Приписавши іонам певні розміри, П. Дебай і Е. Гюккель урахували тим самим сили некулонівського походження, які перешкоджають зближенню іонів протилежного заряду на відстань, меншу від певної величини, що зумовлюється природою електроліту.

У другому наближенні коефіцієнт активності i -го виду іонів після перетворень, подібних до зроблених при виведенні граничного закону, описується рівнянням

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{J} \frac{1}{1 + a\chi}. \quad (4.52)$$

Найкращого узгодження з дослідом удалося досягти Ла Меру з його співробітниками (1928 р.). Зберігаючи припущення, зроблені П. Дебаєм і Е. Гюккелем в їхньому другому наближенні, вони дали точніше математичне розв'язання основного диференціального рівняння. Вони показали, що коли враховувати не два, а більше членів розкладу в ряд показникової функції $\exp(-\frac{ez_i\psi}{kT})$, то рівняння для коефіцієнта активності набуває вигляду:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{J} \frac{1}{1+a\chi} + \sum R_n . \quad (4.53)$$

Це рівняння відрізняється доданком, який є сумою членів ряду від третього до п'ятого або шостого.

Недоліком формули Ла Мера є складність обчислення суми $\sum R_n$. Окрім того, за даною формулою також не можна отримати значення середнього коефіцієнта активності f_{\pm} , більші від одиниці, оскільки доданок $\sum R_n$ завжди менший за перший доданок правої частини рівняння, що не дає змоги отримати значення коефіцієнта активності $f_i > 1$.

Для концентрованих розчинів використовують рівняння Гюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{J} \frac{1}{1+a\chi} + BJ , \quad (4.54)$$

де a і B – емпіричні константи. При значному значенні іонної сили другий доданок правої частини рівняння стає більшим за перший доданок, а коефіцієнт активності $f_i > 1$. При вдало дібраних значеннях a і B , формула Гюккеля добре узгоджується з дослідом і широко застосовується для розрахунків.

4.5 Практичне заняття за темою «Теорія міжіонної взаємодії»

Метою заняття є закріплення знань за темою «Теорія міжіонної взаємодії», необхідних для вивчення властивостей розчинів електролітів.

У задачі заняття входить встановлення взаємозв'язку між активністю і коефіцієнтом активності, іонною силою розчину, методами їх розрахунку, надання уявлення про сучасну модель розчину, природу енергії міжіонної взаємодії та її зв'язком з коефіцієнтом активності, ознайомлення з алгоритмом розрахунку енергії міжіонної взаємодії та коефіцієнта активності, визначення області застосування граничного закону Дебая – Гюккеля. В результаті практичного заняття студенти повинні вміти:

- визначати розчини електролітів, до яких можна застосовувати граничний закон;
- розраховувати середню активність, середній коефіцієнт активності електроліту, коефіцієнт активності окремого сорту іонів, іонну силу розчину, радіус іонної атмосфери;
- пояснити вплив заряду іонів, концентрації електроліту, діелектричної сталої розчинника та температури на значення коефіцієнта активності.

Питання, що розглядаються на практичному занятті:

1. Поняття про активність і коефіцієнт активності, середня активність і середній коефіцієнт активності електролітів.
2. Залежність коефіцієнта активності від концентрації електроліту.
3. Стандартний стан розчину.
4. Іонна сила розчину. Залежність коефіцієнта активності від концентрації і іонної сили розчину.
5. Термодинамічні підстави теорії міжіонної взаємодії. Зв'язок енергії міжіонної взаємодії з термодинамічним і хімічним потенціалами.
6. Модель розчину за Дебаєм і Гюккелем.
7. Основні положення першого наближення теорії Дебая – Гюккеля.
8. Які вихідні величини лягли в основу розрахунку енергії міжіонної взаємодії.
9. Алгоритм розрахунку енергії міжіонної взаємодії.

10. Розрахунок радіуса іонної атмосфери на підставі теорії міжіонної взаємодії.
11. Математичне вираження граничного закону Дебая – Гюккеля. Розрахунок коефіцієнтів активності з використанням граничного закону Дебая – Гюккеля.
12. Вплив заряду іонів, концентрації і температури електроліту, діелектричної сталої розчинника на коефіцієнт активності.
13. Область застосування граничного закону Дебая – Гюккеля.
14. Подальший розвиток теорії міжіонної взаємодії.

Робота на практичному занятті

- Перевірка викладачем засвоєння теоретичного матеріалу відповідно до наведених вище питань.
- Виконання індивідуального завдання. Індивідуальне завдання полягає в тому, що студент повинний вибрати із запропонованого переліку електролітів ті, для яких середній коефіцієнт активності f_{\pm} може бути розрахованим за допомогою граничного закону Дебая – Гюккеля.
- За даною темою використовуються наступні типи розрахунків: розрахунок іонної сили розчину електроліту; розрахунок радіуса іонної атмосфери; розрахунок коефіцієнту активності.

Формули для виконання розрахунків:

- Розрахунок іонної сили розчину електроліту:

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2,$$

де J – іонна сила розчину; c_i – концентрація i -го сорту іонів; z_i – заряд іону i -го сорту.

- Розрахунок радіуса іонної атмосфери:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k T 1000}{ze_0^2 N_A J}},$$

де $1/\chi$ – радіус іонної атмосфери; ε – діелектрична проникність розчинника; ε_0 – діелектрична проникність вакууму ($\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); k – константа Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – термодинамічна температура, К; e_0 – елементарний електричний заряд ($e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$); N_A – стала Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$); J – іонна сила розчину.

- Розрахунок коефіцієнта активності для i -го сорту іонів:

$$\ln f_i = N_A g_i = -\frac{e_0^3 z_i^2}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0 k T)^{3/2}} \sqrt{\sum 2 \cdot 1000 N_A J},$$

де f_i – коефіцієнт активності для i -го сорту іонів.

Основні позначення ті ж самі, що і в попередніх формулах.

- Розрахунок середнього коефіцієнту активності електроліту:

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{J},$$

де f_{\pm} – середній коефіцієнт активності; J – іонна сила розчину; z_+ , z_- – заряди катіона і аніона; A – коефіцієнт граничного закону Дебая – Гюккеля.

$$A = 2,3 \cdot 1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-2/3}.$$

- Розрахунок середньої активності електроліту:

$$a_{\pm} = c_{\pm} f_{\pm},$$

де a_{\pm} – середня активність електроліту; c_{\pm} – середня концентрація електроліту; f_{\pm} – середній коефіцієнт активності.

- Середня концентрація електроліту розраховується за формулою:

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-})^{1/v}$$

де c_+ і c_- – відповідно концентрації катіонів і аніонів; v_+ і v_- – кількість катіонів і аніонів, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту.

$$v = v_+ + v_-$$

Наведені формули використовуються при розрахунку середнього коефіцієнта активності електролітів відповідно до варіанта індивідуального завдання (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Вихідні дані для виконання індивідуального завдання

Електроліт	Концентрація	Розчинник	Діелектрична стала	Температура, °С	Контрольне число	
					органічний розчинник	вода
1	2	3	4	5	6	7
Варіант 1						
Сульфат цинку	0,001	Етанол	23,82	30	0,426	0,557
Хлорид натрію	0,001	Вода	76,47	30	0,602	0,963
Нітрат срібла	0,01			30	0,204	0,528
Діхромат калію	0,0001			30	0,418	0,613
Сульфат амонію	0,0005			30	0,331	0,815
Фосфорна кислота	0,01			30	0,135	0,467
Бромід свинцю(II)	0,01			30	0,731	0,858
Бромідна кислота	0,005			30	0,624	0,974
Ціанід натрію	0,0005			30	0,856	0,974
Фосфат натрію	0,0001			30	0,657	0,926
Оцтовокисл. натрій	0,0001			30	0,958	0,996
Варіант 2						
Сульфат заліза	0,00001	Ацетон	20,9	25	0,623	0,893
Нітрат нікелю	0,00001	Вода	78,25	25	0,667	0,856
Фосфат калію	0,0006			25	0,761	0,745
Хлорид калію	0,005			25	0,635	0,746
Роданід натрію	0,0009			25	0,862	0,979
Йодид цезію	0,0003			5	0,135	0,467
Сульфатна кислота	0,0003			25	0,549	0,875

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Сульфат нікелю	0,0005			25	0,571	0,981
Гідроксид калію	0,0005			25	0,826	0,974
Ціанідна кислота	0,009			25	0,682	0,853
Нітрат цезію	0,0007			25	0,797	0,969
Варіант 3						
Сульфат кадмію	0,0004	Хлороформ	4,74	40	0,439	0,891
Хлорид кадмію	0,0002	Вода	73,02	40	0,363	0,452
Нітрат свинцю	0,0001			40	0,456	0,663
Нітрат калію	0,0004			40	0,232	0,976
Фторид амонію	0,0006			40	0,165	0,971
Кремнефторид калію	0,0007			40	0,361	0,581
Перхлорат калію	0,0007			40	0,143	0,963
Хлорид хрому	0,001			40	0,448	0,671
Оцтова кислота	0,001			40	0,571	0,856
Гідроксид цезію	0,09			40	0,383	0,657
Хромат калію	0,007			40	0,343	0,785
Варіант 4						
Хлоридна кислота	0,0005	Бензол	2,22	50	0,0751	0,973
Хлорид кальція	0,0003	Вода	69,73	50	0,027	0,801
Хлорид барія	0,0001			50	0,095	0,917
Сульфат берилія	0,0001			50	0,065	0,965

Закінчення табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Роданід срібла	0,0001			50	0,1124	0,988
Роданід калія	0,0005			50	0,0075	0,973
Мурашина кислота	0,005			50	0,078	0,418
Форміат натрія	0,003			50	0,124	0,327
Сульфат алюмінія	0,003			50	0,275	0,513
Сульфат калія	0,001			50	0,158	0,474
Сульфатна кислота	0,0001			50	0,273	0,519
Фторид амонія	0,0007			50	0,003	0,968
Варіант 5						
Хлорид заліза (3)	0,0009	Етанол	25	20	0,717	0,851
Хлорид літія	0,0009	Вода	80,08	20	0,818	0,966
Хлорид калія	0,009			20	0,418	0,749
Хлоридна кислота	0,009			20	0,527	0,721
Сульфат магнія	0,0001			20	0,613	0,631
Сульфат марганцю	0,0001			20	0,548	0,851
Перманганат калія	0,0001			20	0,9352	0,9683
Оцтовокислий калій	0,001			20	0,8092	0,964
Хлорид свинцю	0,001			20	0,449	0,531
Хлорид стронцію	0,0003			20	0,673	0,810
Сульфат алюмінію	0,00031			20	0,604	718

Розділ 5

НЕРІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

При недодержанні умов рівноваги у розчині електроліту почнуться процеси термодифузії ($gradT \neq 0$), конвекції ($grad\rho \neq 0$), молекулярної дифузії ($grad\mu \neq 0$) і міграції ($grad\Psi \neq 0$). Ці процеси відбуватимуться доти, поки відповідні фактори інтенсивності не стануть однаковими в усій системі, тобто поки їх градієнти не зникнуть.

До нерівноважних явищ у розчинах електролітів належать електропровідність і дифузія.

5.1 Питома електропровідність

5.1.1 Питома електропровідність та фактори, що впливають на її значення. Якщо між двома ділянками розчину електроліту виникає різниця потенціалів, то електроліт виводиться з рівноважного стану і в ньому створюється направлений рух іонів, тобто має місце проходження електричного струму. Розчини електролітів належать до провідників II роду, або до іонних провідників, в яких струм переноситься зарядженими частинками – іонами. Температурний коефіцієнт іонних провідників позитивний, тобто з ростом температури розчину електропровідність підвищується.

Здатність електролітів проводити електричний струм характеризується електропровідністю W , яка є величиною, оберотною опору електроліту R :

$$W = 1/R. \quad (5.1)$$

В свою чергу, опір електроліту R розраховується за формулою

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (5.2)$$

де ρ – питомий опір; l – довжина провідника; S – площа перерізу.

Величина, оборотна питомому опору, називається **питомою електропровідністю** $\kappa = 1/\rho$. Питома електропровідність – це електропровідність об'єму електроліту, що має форму куба з ребром рівним 1 см (1 м).

Питома електропровідність має розмірність $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$).

Якщо до цього куба прикласти різницю потенціалів, що дорівнює 1В, тобто створити напруженість електричного поля $E = 1 \text{ В/см}$, то відповідно до закону Ома $I = U/R$ при підстановці в формулу $U = 1\text{см}$, $l = 1\text{см}$, $S = 1\text{см}^2$ отримаємо $I = 1/\rho$, тобто $I = \kappa$.

Таким чином, за фізичним сенсом питома електропровідність κ чисельно дорівнює силі струму, що проходить через куб електроліту з ребром, рівним 1 см при напруженості електричного поля $E = 1 \text{ В/см}$.

Питома електропровідність залежить від ряду факторів – природи електроліту, його концентрації, температури, в'язкості розчину. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту у водних розчинах подана на рис. 5.1.

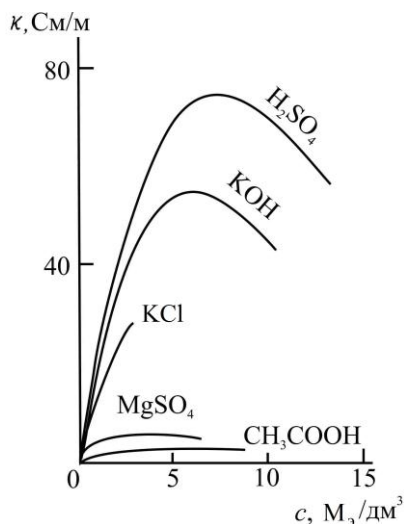


Рис. 5.1. Залежність питомої електропровідності від концентрації у водних розчинах

При $c \rightarrow 0$ величина k наближається до питомої електропровідності чистої води. З ростом концентрації електроліту питома електропровідність спочатку зростає, що відповідає збільшенню числа іонів у розчині, але при значних концентраціях через іон-іонну взаємодію дещо знижується. Тому майже завжди залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту проходить через максимум. На жаль, немає математичної формули, яка б відображала залежність питомої електропровідності від концентрації.

5.1.2 *Вимірювання питомої електропровідності.* Для вимірювання питомої електропровідності застосовується міст змінного струму (рис. 5.2.).

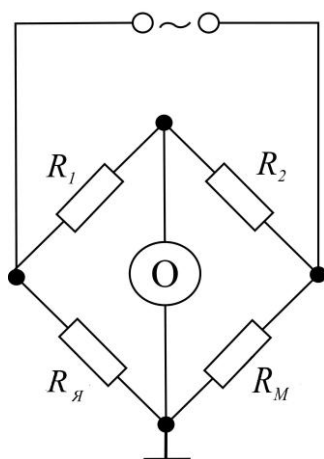


Рис. 5.2. Схема моста змінного струму для вимірювання електропровідності

Міст включає чотири опора, два з яких R_1 і R_2 є постійними, R_M – є змінним опором, за допомогою якого досягається баланс мостової схеми, $R_я$ – опір електрохімічної комірки, яку заповнюють електролітом, питома електропровідність якого вимірюється. Електрохімічна комірка являє собою скляну судину зі впаяними електродами, виготовленими з платини, на поверхню яких електрохімічним способом нанесено платинове покриття. Дане покриття має розвинену поверхню, завдяки чому збільшується істинна площа поверхні електродів, тобто зменшується густина струму. Це, в свою чергу, запобігає перебігу електродних реакцій, які могли б привести до зміни концентрації розчину та отримання неточних результатів при вимірюванні питомої електропровідності.

Оскільки істинна поверхня таких електродів невідома, то попередньо визначається стала комірки $k_c = l/S$. Для визначення сталої комірки використовують стандартний розчин з відомим значенням питомої електропровідності (наприклад розчин КСІ), Розрахунок питомої електропровідності проводиться за формулами:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_{я}}{R_M}, \quad (5.3)$$

звідки:

$$R_{я} = R_M \frac{R_1}{R_2}; \quad R_{я} = \frac{k_c}{\kappa}; \quad \kappa = \frac{R_{я}}{k_c} \quad (5.4)$$

Живлення схеми здійснюється змінним струмом. Це зумовлено необхідністю звести до мінімуму електроліз в комірці, який може привести до зміни концентрації електроліту.

5.2 Еквівалентна (молярна) електропровідність

Враховуючи відсутність математичної формули, яка б зв'язувала питому електропровідність з концентрацією розчину електроліту, було введено поняття еквівалентної електропровідності.

Еквівалентна електропровідність – це електропровідність об'єму електроліту, обмеженого двома електродами, відстань між якими дорівнює 1 см (м), а площа поверхні електродів така, що в даному об'ємі електроліту знаходиться 1 молярна маса еквіваленту (M_e) електроліту.

Для встановлення зв'язку між питомою (κ) та еквівалентною (λ) електропровідностями розділимо цей обсяг електроліту на n кубиків з ребром 1см. Електропровідність кожного з таких кубиків являє собою питому електропровідність, а електропровідність всіх n кубиків дорівнює еквівалентній електропровідності, тобто:

$$\lambda = n \kappa. \quad (5.5)$$

Якщо концентрація електроліту c молярних мас еквівалента (M_e) в 1000 см^3 , а в $n \text{ см}^3$ – 1 молярна маса еквівалента (M_e), то $n = \frac{1000}{c}$, звідси:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}, \quad (5.6)$$

відповідно молярна електропровідність (μ) становить:

$$\mu = \frac{1000 \cdot \kappa}{m}. \quad (5.7)$$

В даних формулах концентрація c виражається в молярних масах еквівалента (5.5), а концентрація m – в молях на 1 дм^3 розчину електроліту (5.6).

Розмірність еквівалентної електропровідності $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ або $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

З наведених формул видно, що з розбавленням розчину значення λ і μ зростають і досягають граничного значення λ_0 у нескінченно розбавленому розчині, де $c \rightarrow 0$.

Враховуючи, що експериментальне визначення електропровідності у нескінченно розбавленому розчині не здійснимо через значний опір розчину, знаходять кілька значень λ у розчинах, в яких концентрація послідовно зменшується, а потім екстраполяцією на графічній залежності λ від c на $c = 0$, визначається λ_0 .

Більш точні результати можна отримати, якщо проводити екстраполяцію залежності, побудованої в координатах λ від \sqrt{c} (рис.5.3.).

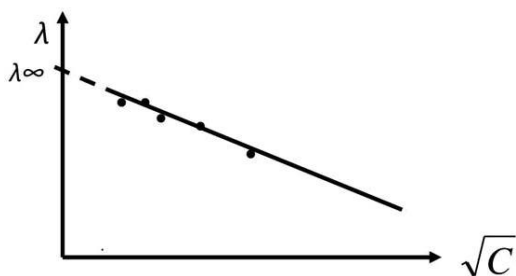


Рис. 5.3. Знаходження λ_0 екстраполяцією залежності λ від \sqrt{c}

Для слабких електролітів спосіб екстраполяції непридатний через те, що при розбавленні опір розчину настільки зростає, що результати вимірювань стають ненадійними. У таких випадках λ_0 визначають за допомогою закону незалежного руху іонів Кольрауша: **еквівалентна електропровідність електроліта при нескінченному розбавленні складається з електропровідності катіону і аніону, що входять до даного електроліту.**

Математично це виражається рівнянням

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (5.8)$$

Розглянемо визначення еквівалентної електропровідності слабого електроліту на прикладі оцтової кислоти CH_3COOH . Оскільки оцтова кислота складається з іонів H^+ і CH_3COO^- , то спочатку методом екстраполяції залежності λ від \sqrt{c} знаходимо λ_0 для трьох сильних електролітів, до складу яких входять дані іони – H^+ (HCl), CH_3COO^- (CH_3COONa), та зайві іони – Na^+ , Cl^- (NaCl), а потім складаємо λ_0 перших двох електролітів та віднімаємо λ_0 третього електроліту:

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\text{HCl}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \lambda_{\text{NaCl}} \quad (5.9)$$

Ф. Кольрауш встановив, що в області малих концентрацій еквівалентна електропровідність сильного електроліту змінюється з концентрацією за емпіричним рівнянням:

$$\lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \quad (5.10)$$

яке називається **законом квадратного кореня** (A – емпірична константа).

При більш значних концентраціях сильних електролітів кращу узгодженість з дослідом дає рівняння, відоме під назвою **закону кубічного кореня**:

$$\lambda_c = \lambda_0 - A\sqrt[3]{c}. \quad (5.11)$$

Для розведених розчинів слабких електролітів справедливе рівняння

$$\lg \lambda_c = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (5.12)$$

З переходом від води до неводних розчинників, що мають низьку діелектричну проникність, на залежності еквівалентної електропровідності від розведення з'являються екстремуми (рис.5.4).

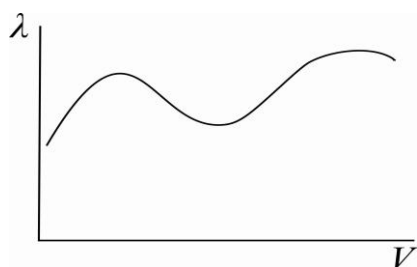


Рис. 5.4. Типова крива аномальної електропровідності електроліту у неводних розчинниках з низькою діелектричною проникністю

Температурну залежність еквівалентної електропровідності можна подати рівнянням

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t + \beta t^2), \quad (5.13)$$

де λ_t , $\lambda_{t=0}$ – еквівалентні електропровідності розведених розчинів відповідно при температурі t при 0°C ; α і β – емпіричні коефіцієнти.

Залежність питомої електропровідності від температури описується формулою Кольрауша, аналогічною рівнянню (5.13):

$$\kappa_t = \kappa_{t=25} \left[1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2 \right], \quad (5.14)$$

в якій за стандартну температуру взято $t = 25^\circ\text{C}$.

5.3 Вплив в'язкості електроліту на електропровідність

На електропровідність певний вплив чинить в'язкість електролітів, оскільки зі зміною в'язкості змінюється опір середовища руху іонів.

Залежність електропровідності від в'язкості електроліту виражається правилом Вальдена – Писаржевського: *добуток еквівалентної електропровідності нескінченно розведеного електроліту на в'язкість розчинника є величина стала:*

$$\lambda_0 \cdot \eta = \text{const}, \quad (5.15)$$

де λ_0 – еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного електроліту; η – в'язкість розчинника.

Правило Вальдена – Писаржевського є наближеним. Найбільш точно воно підходить для електролітів, до складу входять іони, що мають радіуси значно більші у порівнянні з радіусами молекул розчинника. Це пояснюється тим, що при його виведенні застосовувалася формула Стокса, яка описує рух кулеподібної частинки в неперервному середовищі. Розчинник для іона може розглядатися як неперервне середовище тільки при зазначеному співвідношенні радіусів іона і молекул розчинника.

5.4 Швидкість і рухливість іонів

За умови відсутності електричного поля іони у розчині електроліту беруть участь тільки у тепловому русі, їх переміщення є хаотичним. При накладанні електричного поля іони набувають направлено руху: катіони рухаються до катоду, аніони – до аноду, здійснюючи тим самим перенесення електричного струму через розчин електроліту.

Швидкість руху іону визначається дією двох сил – електричної і сили тертя. Електрична сила $Y_{\text{ел}}$ розраховується як добуток заряду іона $q_i = e_0 z_i$ на напруженість електричного поля E , тобто:

$$Y_{\text{ел}} = e_0 z_i E . \quad (5.16)$$

Під дією $Y_{\text{ел}}$ іони рухаються зі швидкостями: катіони – u (см/с); аніони – v (см/с). Під час руху іонів виникає сила тертя, яка гальмує їх швидкість. Сила тертя $Y_{\text{т}}$ пропорційна швидкості руху іона і дорівнює: $Y_{\text{т}(+)} = \kappa_{\text{т}(+)} u$ – для катіона і $Y_{\text{т}(-)} = \kappa_{\text{т}(-)} v$ – для аніона.

У початковий момент іони під дією електричної сили рухаються з прискоренням, але через деякий час їх швидкість стає рівномірною внаслідок того, що електрична сила і сила тертя стають однаковими: $Y_{\text{ел}} = Y_{\text{т}}$. Виходячи з цього, визначається швидкість руху катіону $e_0 z_+ E = \kappa_{\text{т}(+)} u$, звідки:

$$u = \frac{e_0 z_+ E}{\kappa_{\text{т}(+)}} \quad (5.17)$$

і швидкість руху аніону $e_0 z_- E = \kappa_{\text{т}(-)} v$, звідки:

$$v = \frac{e_0 z_- E}{\kappa_{\text{т}(-)}} . \quad (5.18)$$

При напруженості електричного поля $E = 1$ В/см швидкості руху є абсолютними: $u_0 = \frac{e_0 z_+}{\kappa_{T(+)}}$ і $v_0 = \frac{e_0 z_-}{\kappa_{T(-)}}$, або в переліку на 1-молярну масу еквівалента отримуємо

$$u_0 = \frac{e_0 z_+ N_A}{\kappa_{T(+)}} , \text{ тобто } u_0 = \frac{z_+ F}{\kappa_{T(+)}} ; \quad (5.19)$$

$$v_0 = \frac{e_0 z_- N_A}{\kappa_{T(-)}} , \text{ тобто } v_0 = \frac{z_- F}{\kappa_{T(-)}} . \quad (5.20)$$

Якщо помножити обидві частини рівнянь (5.19) і (5.20) на сталу Фарадея, то в лівій частині рівняння добуток абсолютної швидкості на сталу Фарадея дає рухомість катіону $u_0 F = U$ і рухомість аніону $v_0 F = V$. Таким чином, рухомості катіону і аніону розраховуються за формулами:

$$U = \frac{z_+ F^2}{\kappa_{T(+)}} ; V = \frac{z_- F^2}{\kappa_{T(-)}} . \quad (5.21)$$

5.5 Зв'язок між рухливістю іона і еквівалентною електропровідністю

Для визначення зв'язку між рухливістю іона і еквівалентною електропровідністю припустимо наступне. Нехай електроліт заповнює скляну трубку, на кінцях якої розташовані електроди (рис.5.5). Площа поперечного перерізу трубки дорівнює S (см²).

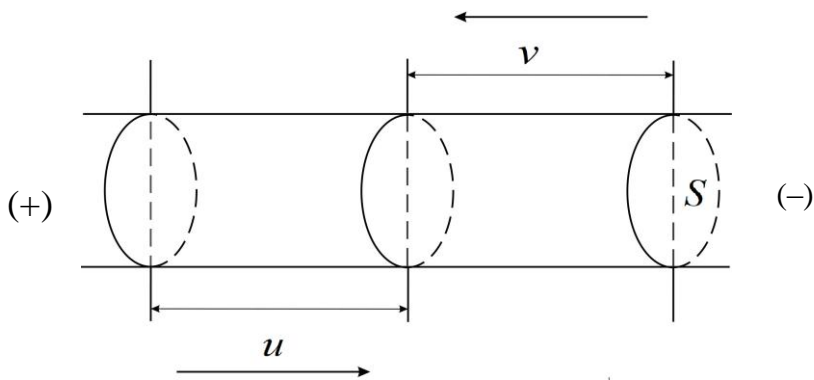


Рис. 5.5. Схема руху іонів в електроліті при накладанні електричного струму

За 1с через переріз трубки у напрямку до катоду пройдуть усі катіони, що знаходяться на відстані u см від перерізу, а в напрямку до аноду – всі аніони, що знаходяться на відстані v см, тобто катіони і аніони, що містяться в об'ємах uS (см³) і vS (см³). Якщо концентрація електроліту c (М_е/см³), а ступінь дисоціації α , то в указаних об'ємах міститься відповідно: αcuS (М_е/см³) катіонів і αcvS (М_е/см³) аніонів.

Відомо, що в переносі 1 F електрики бере участь 1 М_е електроліту, тобто: $\alpha cuSF$ – кількість електрики, яку переносять катіони, а $\alpha cvSF$ – кількість електрики, яку переносять аніони. Оскільки ця кількість електрики переноситься за 1с, то вона чисельно дорівнює силі струму:

$I_k = \alpha cuSF$; $I_a = I_k$ і $I_a = \alpha cvSF$. Загальна сила току дорівнює сумі $I_k + I_a$:

$$I = I_k + I_a = \alpha cuSF + \alpha cvSF = \alpha cS(uF + vF). \quad (5.22)$$

Припустимо, що $S = 1$ см², а напруженість електричного поля $E = 1$ В/см, тоді

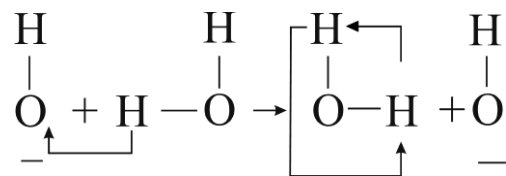
$$I = \alpha c (u_0F + v_0F) = \alpha c (U + V). \quad (5.23)$$

Разом з тим за фізичним сенсом еквівалентна електропровідність при

$E = 1$ В/см дорівнює силі струму, тобто $\alpha c (U + V) = \kappa$. Звідси $\alpha = \frac{\kappa}{c} \cdot \frac{1}{U + V}$.

іону залишається молекула води, а молекула води перетворюється у гідроксоній іон. Від гідроксоній іону, що утворився, протон перестрибує до сусідньої молекули води і так далі, по ланцюжку, відбувається передача протону як своєрідна естафета. Молекула води, що залишилася після відщеплення протону, для нового перескоку орієнтована несприятливо. Тому естафетний механізм включає поворот молекули води, на який потрібні додаткові затрати енергії. Без цього швидкість руху протону була б ще вищою.

Аналогічна схема використовується для пояснення аномальної швидкості руху гідроксоній іону:



У цьому випадку перескок протону здійснюється від молекули води до іону гідроксилу. Енергетичні витрати при відщепленні протону від молекули води перевищують витрати при відщепленні протону від гідроксоній іону, внаслідок чого швидкість руху гідроксил іону значно нижча, ніж іону гідрогену. До того ж, для наступного перескоку протону молекула води, що утворилася внаслідок перескоку протону, орієнтована несприятливо і потребує відповідної переорієнтації. Це в свою чергу також потребує додаткових витрат енергії.

5.7 Числа переносу іонів та методи їх визначення

5.7.1 Визначення чисел переносу. Число переносу n_i показує долю участі іону у переносі електрики через електроліт. Воно визначається відношенням кількості електрики, перенесеної іонами даного виду (q_i), до загальної кількості електрики, перенесеної всіма видами іонів ($\sum q_i$):

$$n_i = \frac{q_i}{\sum q_i}. \quad (5.26)$$

Оскільки $q_i = I\tau$, а τ – один і той же для даного процесу, то формулу для визначення числа переносу іону можна виразити як

$$n_i = \frac{I_i}{\sum I_i}. \quad (5.27)$$

Якщо зазначити числа переносу катіону і аніону відповідно як n_k і n_a , то отримаємо:

$$n_k = \frac{I_k}{I_k + I_a}; \quad n_a = \frac{I_a}{I_k + I_a}. \quad (5.28)$$

Числа переносу можна виразити також через швидкості іонів, їх рухливості або через еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні:

$$n_k = \frac{u}{u + v}, \quad n_a = \frac{v}{u + v}, \quad (5.29)$$

$$n_k = \frac{U}{U + V}, \quad n_a = \frac{V}{U + V}, \quad (5.30)$$

$$n_k = \frac{\lambda_{0+}}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}}, \quad n_a = \frac{\lambda_{0-}}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}}. \quad (5.31)$$

З наведених формул випливає, що сума чисел переносу катіона і аніона дорівнює 1, тобто $n_k + n_a = 1$.

Якщо загальна кількість електрики дорівнює $1F$, то в його переносі бере участь $1 M_e$ електроліту, у тому числі $n_k M_e$ катіонів і $n_a M_e$ аніонів.

5.7.2 *Метод Гітторфа*. Для визначення чисел переносу запропоновано кілька методів. Першим з них був метод, розроблений І.В. Гітторфом.

Метод Гітторфа ґрунтується на загальному рівнянні чисел переносу:

$$n_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{I_i}{I} \quad (5.32)$$

і використовує те, що проходження через електрохімічну систему постійного струму змінює склад розчину поблизу електродів. Кількість молярних мас еквівалента даного виду іонів, що перемістилися, пов'язана з перенесеною ними часткою струму і може бути подана у вигляді відношення $\frac{I_i \cdot \tau}{F}$. Рівняння для числа переносу даного виду іонів має вигляд

$$n_i = \frac{I_i \tau / F}{I \tau / F} = \frac{\text{число перенесених } M_e \text{ речовини}}{\text{кількість фарадеїв, які пройшли}} \quad (5.33)$$

де $I_i \tau / F$ – число перенесених молярних мас еквівалентів речовини; $I \tau / F$ – число фарадеїв, які пройшли через систему.

Метод Гітторфа ґрунтується на зміні концентрації електроліту в прикатодному (католіті) або в прианодному (аноліті) просторі.

Для визначення чисел переносу застосовується електролізер (рис.5.6), розділений пористими перегородками на 3 частини: католіт (I), аноліт (III) і середній простір (II).

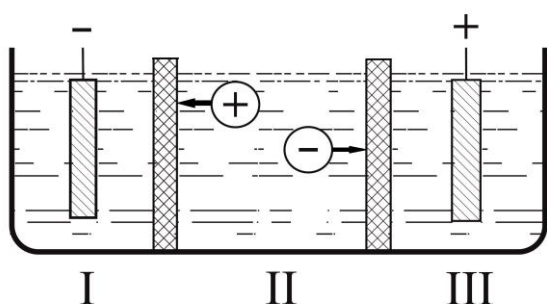


Рис.5.6. Схема визначення чисел переносу за методом Гітторфа

В електролізер заливається електроліт і пропускається постійний струм малої величини. Для отримання формул для розрахунку чисел переносу припустимо, що кількість пропущеної електрики дорівнює $1 F$. Визначемо, як при цьому зміниться концентрація католіту і аноліту.

Католіт:

1. $n_k M_e$ катіонів надійшли в католіт,
 $n_k M_e$ катіонів розрядилися на катоді.
2. $n_a M_e$ аніонів залишили католіт,
 $n_a M_e$ катіонів розрядилися на катоді.

Аналіз зміни концентрації електроліту показує, що по пункту 1 змін немає, а по пункту 2 спостерігається зменшення (збиток) концентрації електроліту в католіті: $P_k = n_a M_e$ катіонів + $n_a M_e$ аніонів. Тобто $P_k = n_a M_e$ електроліту.

Аноліт (анод нерозчинний):

1. $n_a M_e$ аніонів надійшли в аноліт,
 $n_a M_e$ аніонів розрядилися на аноді.
2. $n_k M_e$ катіонів залишили аноліт,
 $n_k M_e$ аніонів розрядилися на аноді.

Аналогічно аналізу зміни концентрації в католіті, отримаємо, що в аноліті також має місце зменшення (збиток) концентрації, яке дорівнює: $P_a = n_k M_e$ катіонів + $n_k M_e$ аніонів. Тобто $P_a = n_k M_e$ електроліту.

Разом з тим, зміни концентрації у середньому просторі не повинно бути через те, що він є лише транзитним простором. Якщо аналіз концентрації показує зміну концентрації у середньому просторі, то це свідчить про некоректність проведення експерименту.

Таким чином, $P_k = n_a M_e$, $P_a = n_k M_e$;

$$\text{тобто } \frac{P_k}{P_a} = \frac{n_a}{n_k}, \text{ або } \frac{P_k}{P_a} = \frac{1-n_k}{n_k},$$

звідки:

$$n_k = \frac{P_a}{P_k + P_a} ; \quad n_a = \frac{P_k}{P_k + P_a}, \quad (5.34)$$

або

$$n_k = \frac{P_a}{P} ; \quad n_a = \frac{P_k}{P}, \quad (5.35)$$

де P – загальне змінення концентрації: $P = P_k + P_a$. Значення P розраховується за першим законом Фарадея.

При проходженні $1 F$ електрики $P = 1 M_e$.

При використанні розчинного аноду в аноліті має місце не збиток концентрації, а навпаки, її надлишок. Аналіз зміни концентрації електроліту в аноліті при пропусканні $1F$ електрики показує, що надлишок становить $n_a M_e$ електроліту. Позначимо надлишок буквою D . У такому випадку формула для розрахунку числа переносу має вигляд

$$n_k = \frac{P - D}{P}. \quad (5.36)$$

Перевіримо дану формулу: якщо кількість електрики $1F$, то загальна зміна концентрації $P = 1M_e$, а $D = n_a M_e$, тобто $n_k = 1 - n_a$. Числа переносу, отримані за методом Гітторфа, є *уявними*, оскільки при їх визначенні не враховувалось, що разом з іонами переміщується їх сольватна оболонка, що також призводить до змінення концентрації електроліту. Числа переносу, розраховані з урахуванням переносу молекул розчинника, називаються *істинними*.

5.7.3 Метод рухливої межі. Другий метод визначення чисел переносу, який набув найбільшого поширення за останні роки, називається методом рухомої межі. Суть його полягає у визначенні відстані, на яку за певний відрізок часу переміщується під дією прикладеного зовнішнього струму межа між розчинами. Для визначення чисел переносу іонів, що входять до складу

електроліту МА, його розміщують посередині скляної трубки, на кінцях якої розташовують електроди. Зверху і знизу від електроліту МА розташовують два допоміжних електроліти: М'А і МА'. Електроліти вибирають таким чином, щоб швидкості руху іонів М' і А' були меншими або дорівнювали швидкостям руху іонів основного електроліту МА (рис.5.7).

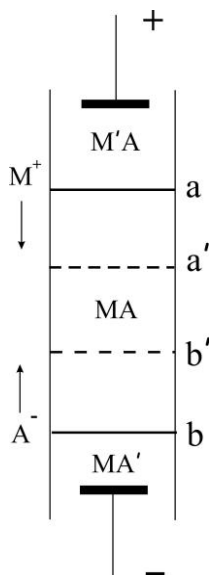


Рис. 5.7. Схема визначення чисел переносу за методом рухливої межі з двома допоміжними електролітами

Якщо до електролізу межі між цими трьома електролітами займають положення, позначене буквами а і b, то після електролізу межі переміщуються відповідно до а' і b'. Відрізки aa' і bb' пропорційні швидкостям руху катіону (u) і аніону (v), відповідно. Виходячи з цього, розраховують числа переносу катіона і аніона:

$$n_k = \frac{u}{u + v} = \frac{aa'}{aa' + bb'} ; \quad n_a = \frac{v}{u + v} = \frac{bb'}{aa' + bb'} . \quad (5.37)$$

На практиці складно підібрати два допоміжних електроліти, тому використовують один електроліт і спостерігають за переміщенням однієї межі. Межу між двома розчинами видно особливо чітко, коли один з них забарвлений (наприклад, межа між електролітами K_2SO_4 і $NiSO_4$). За переміщенням межі спостерігають за допомогою відлікового мікроскопу.

Як приклад, на рис. 5.8 наведено схему визначення числа переносу іону Ni^{2+} за цим методом. При вмиканні струму іони нікелю і калію переміщуються у напрямі до катоду. У цьому ж напрямі переміщується і межа між цими електролітами.

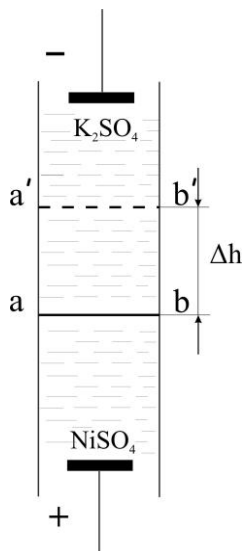


Рис. 5.8. Схема визначення числа переносу іонів Ni^{2+} методом рухливої межі з одним допоміжним електролітом

Якщо за певний час τ (с) межа пройде відстань Δh (см), еквівалентну об'ємові $v = \Delta h S$, де S – площа перерізу трубки (см^2), то число перенесених M_e NiSO_4 дорівнюватиме cv , де c – концентрація NiSO_4 в M_e в 1 см^3 . При силі струму I загальна кількість електрики становитиме $\frac{I\tau}{F}$ фарадеїв і, отже, число переносу іону Ni^{2+} дорівнюватиме:

$$n_k = \frac{cvF}{I\tau}. \quad (5.38)$$

5.8 Фактори, що впливають на числа переносу. Аномальні числа переносу

Значення чисел переносу залежить від природі електроліту, температури і концентрації. Число переносу одного і того ж іону в різних електролітах неоднакове, оскільки залежить від числа переносу протилежно зарядженого іону, що входить до складу даного електроліту. Наприклад, число переносу

іону Cl^- у розчині KCl дорівнює 0,504, а у розчині HCl – 0,167. Це пояснюється значно більшою рухливістю H^+ іонів у порівнянні K^+ іонами.

Температура вирівнює швидкості руху іонів, тому з підвищенням температури значення n_k і n_a вирівнюються і становляться рівними 0,5.

У розбавлених розчинах залежність чисел переносу від концентрації відповідає закону квадратного кореня:

$$n_c = n_0 - A\sqrt{c}. \quad (5.39)$$

У комплексних електролітах числа переносу, визначені за методом Гітторфа з розчинним анодом, можуть мати від'ємні значення, так звані *аномальні числа переносу*.

Це явище свідчить про утворенні у розчині комплексних іонів з від'ємним зарядом, які під дією електричного поля переміщуються до аноду. Внаслідок цього концентрація іонів металу в анолі зростає і надлишок (D) стає більшим, ніж загальна зміна концентрації (P). Таким чином, аномальні числа переносу свідчать про наявність у розчині комплексних іонів металу з від'ємним зарядом. Цей метод дозволяє також визначити координаційне число комплексу.

5.9 Вплив міжіонної взаємодії на електропровідність електролітів

5.9.1 Недоліки класичної теорії електропровідності.

- З позицій класичної теорії електропровідності залежність еквівалентної електропровідності від концентрації пов'язана зі зміною ступеня дисоціації α :

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}, \text{ звідки } \lambda_c = \alpha\lambda_0. \quad (5.40)$$

Тобто зі зростанням концентрації α зменшується, відповідно зменшується і λ_c . Таке пояснення є прийнятним для слабких електролітів, але не годиться для сильних електролітів, у яких $\alpha = 1$.

• При $\alpha \ll 1$ закон розведення Оствальда $K_D = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$ спрощується до $K_D = \alpha^2 \cdot c$. Після підстановки $\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$ в спрощену формулу отримаємо $K_D = \frac{\lambda_c^2 \cdot c}{\lambda_0^2}$, звідки $\lambda_c^2 = \frac{K_D \lambda_0^2}{c}$. Логарифмування останнього рівняння дає формулу закону Кольрауша для слабких електролітів:

$$2 \lg \lambda_c = \lg K_D \lambda_0^2 - \lg c, \text{ або } \lg \lambda_c = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (5.41)$$

Таким чином, класична теорія електропровідності дозволяє теоретично отримати рівняння залежності еквівалентної електропровідності від концентрації для слабких електролітів, яке Ф. Кольрауш вивів на підставі експериментальних даних. Що стосується двох інших законів Кольрауша для сильних електролітів, то ані закон квадратного кореня, ані закон кубічного кореня з позицій класичної теорії електропровідності теоретично отримати неможливо.

• Класична теорія електропровідності також не дає пояснення екстремальній залежності питомої електропровідності від концентрації. Розглянемо рівняння $\kappa = \alpha c (U + V)$. Сума рухливостей іонів $(U + V)$ є величиною сталою, отже, питома електропровідність κ залежить від добутку αc . Тобто, якщо по мірі розбавлення розчину зростає значення α , то зростає і добуток αc , і, відповідно, питома електропровідність. При певному розбавленні ступінь дисоціації досягає максимального значення $\alpha = 1$ і при подальшому розбавленні добуток αc зменшується, тобто зменшується і значення κ , а на

залежності κ від концентрації з'являється максимум. Перевіримо дане припущення.

$$\text{Для цього з рівняння } K_D = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \text{ виразимо добуток } \alpha c \text{ як } \alpha c = \frac{K_D (1 - \alpha)}{\alpha}.$$

З останнього рівняння випливає, що зі зростанням α добуток αc може тільки зменшуватися.

Таким чином, класична теорія електропровідності не дає пояснення впливу концентрації на електропровідність для сильних електролітів.

5.9.2 Основні положення теорії електропровідності Дебая – Гюккеля – Онзагера. Міжйонна взаємодія при нерівноважних процесах, зокрема під час проходження електричного струму через розчини електролітів, повинна мати інший характер, ніж в умовах рівноваги. Запропонований Я. Б'єррумом коефіцієнт електропровідності f_λ вносить поправку на сили взаємодії під час проходження струму через розчини електролітів. Коефіцієнт електропровідності f_λ відрізняється від коефіцієнта активності f , який стосується тільки рівноважних розчинів. З урахуванням коефіцієнта електропровідності:

$$\lambda_c = f_\lambda \lambda_0. \quad (5.42)$$

Для розчинів слабких електролітів коефіцієнт їх електропровідності близький до одиниці, і відношення електропровідності відповідає ступеню дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \quad (5.43)$$

Для сильних електролітів, де $\alpha = 1$, замість α використовується коефіцієнт електропровідності f_λ :

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \quad (5.44)$$

Коефіцієнт електропровідності повинен бути функцією концентрації і його можна визначити експериментально. Теоретичний розрахунок f_{λ} ґрунтується на певних уявленнях про будову розчинів, а також на врахуванні характеру змін, що відбуваються в розчинах під впливом прикладеного електричного поля.

Для розрахунку f_{λ} можна використати модель розчину, запропоновану П. Дебаєм і Е. Гюккелем, за якою кожний іон оточений іонною атмосферою із знаком заряду, протилежним зарядові центрального іона. Оскільки сильні електроліти дисоційовані повністю ($\alpha = 1$), то всі зміни молярної електропровідності з концентрацією зумовлені зміною енергії взаємодії. Тоді в нескінченно розведеному розчині, де іони настільки віддалені один від одного, що сили взаємодії між ними вже не можуть виявлятися, іонна атмосфера не утворюється, і розчин електроліту поводить себе як ідеальна газова система. В цих умовах молярна електропровідність електроліту буде найбільшою й дорівнюватиме λ_0 .

При будь-якій концентрації електроліту, відмінній від нуля, в розчині з'являються сили, що гальмують рух іонів і, отже, зменшують його молярну електропровідність на величини λ_i , кожна з яких відповідає певному типові сил взаємодії. На цій підставі можна написати:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \Sigma \lambda_i, \quad (5.45)$$

де $\Sigma \lambda_i$ – сумарне зменшення молярної електропровідності розчину за рахунок усіх ефектів взаємодії, що виявляються в реальних розчинах.

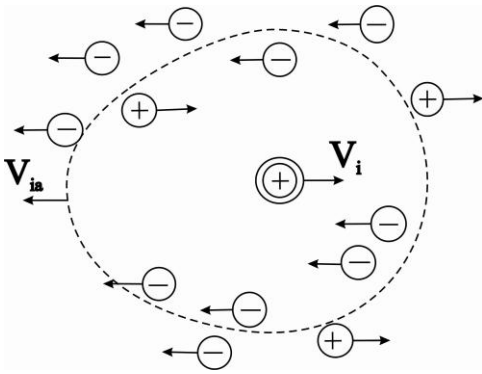


Рис. 5.9. Схема руху центрального іона й іонної атмосфери при накладанні електричного поля

Походження одного з цих ефектів стане зрозумілим, якщо врахувати, що при накладанні зовнішнього електричного поля центральний іон та іонна атмосфера (як такі, що мають заряди, однакові за величиною, але протилежні за знаком) повинні рухатися в протилежних напрямках (див. рис. 5.9). Оскільки всі іони гідратовані, рух центрального іона із швидкістю v_i відбувається не в нерухомому середовищі, а в середовищі, яке переміщується в протилежному напрямі зі швидкістю v_{ia} . Сила тертя, як відомо, пропорційна швидкості руху частинки, і в реальному розчині її значення визначається рівнянням

$$Y_T' = \kappa_T (v_i + v_{ia}), \quad (5.46)$$

тоді як для ідеального розчину вона дорівнювала б:

$$Y_T = \kappa_T v_i, \quad (5.47)$$

де κ_T – коефіцієнт внутрішнього тертя іона.

Зменшення електропровідності повинно бути пропорційальне додатковій силі тертя. Якщо позначити через λ_I зміну молярної електропровідності розчину, зумовлену зрослою силою тертя, то:

$$\lambda_I = f(Y_T' - Y_T). \quad (5.48)$$

Додаткову силу тертя, пов'язану з існуванням іонної атмосфери та її переміщенням у бік, протилежний рухові центрального іона, було названо **електрофоретичною силою тертя**, а зумовлений нею ефект гальмування – **електрофоретичним ефектом**.

Другий гальмуючий ефект також пов'язаний з існуванням іонної атмосфери та її впливом на рух іонів. Установлено, що утворення і руйнування іонної атмосфери відбуваються з великою, але скінченною швидкістю. Характеристикою цієї швидкості є час релаксації τ_r , який можна розглядати як величину, обернену швидкості створення або руйнування іонної атмосфери. Час релаксації залежить від іонної сили розчину, його в'язкості та діелектричної проникності й виражається рівнянням:

$$\tau_r = \frac{\kappa_T}{kT} \cdot \left(\frac{1}{\chi}\right)^2, \quad (5.49)$$

де τ_r – час релаксації; κ_T – коефіцієнт внутрішнього тертя розчину; k – константа Больцмана; T – температура розчину, χ – характеристична довжина за теорією Дебая і Гюккеля.

Для водного розчину 1–1-зарядного електроліту рівняння (5.49) спрощується, і час релаксації можна наближено розрахувати за рівнянням

$$\tau_r = 10^{-10} \cdot \frac{1}{c}, \quad (5.50)$$

де c – концентрація електроліту, моль/дм³.

Коли переміщується центральний іон, минає якийсь час, поки стара іонна атмосфера не зруйнується й не сформується нова. Тому позаду іона завжди буде деякий надлишок заряду протилежного знака і виникаючі електричні сили притягання гальмуватимуть його рух. Цей ефект гальмування називається **релаксаційним**. Якщо зміну молярної електропровідності, пов'язану з

релаксаційним ефектом, позначити через λ_{II} , то зменшення електропровідності з переходом від нульової концентрації (ідеальний розчин) до концентрації c визначається рівнянням:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_{II}, \quad (5.51)$$

у якому враховуються і електрофоретичний, і релаксаційний ефекти.

П. Дебай і Е. Гюккель вивели формули для λ_I і λ_{II} , до яких входить одна емпірична константа. Їх розрахунки поліпшив згодом Л. Онзагер. Він урахував, що рух іонів не відбувається по прямій та що іонна атмосфера являє собою статистичне утворення. Рівняння Онзагера має такий вигляд:

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a + b\lambda_0)\sqrt{J}, \quad (5.52)$$

де $a\sqrt{J}$ і $b\lambda_0\sqrt{J}$ – електрофоретичний і релаксаційний гальмуючі ефекти, які залежать від зарядів іонів, температури, діелектричної проникності розчинника, крім того, коефіцієнт a залежить від в'язкості розчинника, а коефіцієнт b – від іонних рухливостей.

Формула Онзагера узгоджується з дослідними даними в тій області концентрацій, де застосовний закон квадратного кореня Кольрауша. Із збільшенням концентрації збіжність з дослідом погіршується. Рівняння Онзагера слід розглядати як еквівалент першого наближення теорії Дебая і Гюккеля стосовно явищ електропровідності. Тому воно дає лише граничне її значення при концентрації електроліту, що наближається до нуля.

Для концентрованих розчинів користуються емпіричними формулами. Найбільш вдалою є формула Шидловського:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_c + a\sqrt{c}}{1 - b\sqrt{c}} - Bc \quad (5.53)$$

або

$$\lambda_c = \lambda_0 - (a + b\lambda_0)\sqrt{c} + Bc(1-b)\sqrt{c}, \quad (5.54)$$

де a і b мають ті самі значення, що й у рівнянні (5.52), а B – емпіричний коефіцієнт.

5.9.3 Ефекти Віна і дисперсія електропровідності. В. Він у 1928 році встановив, що при короткочасних імпульсах струму електропровідність розчину зростає з напруженістю поля. Спочатку вона збільшується повільно, потім, при високих полях, швидше і, нарешті, при ще вищих полях досягає певної границі. Незалежно від концентрації розчину для кожного даного електроліту ця границя відповідає його електропровідності при нульовій концентрації. Стосовно слабких електролітів В. Він виявив більш явно виражене зростання електропровідності із збільшенням напруженості поля, встановивши, що чим менший ступінь дисоціації електроліту, тим помітніше збільшується його електропровідність, наближаючись до електропровідності при нульовій концентрації.

Здобуті В. Віном результати здавалися спочатку абсолютно неймовірними. Вони суперечили загальноприйнятому уявленню про застосовність закону Ома до розчинів електролітів. Справді, згідно з законом Ома опір R (або обернена щодо нього величина електропровідності) для даної системи є незмінною величиною, тобто напруженість поля повинна залежати лінійно від сили струму. А з дослідів В. Віна виходило, що при високих значеннях напруженості поля опір перестає бути сталою величиною й починає знижуватися з напруженістю поля. Напруженість поля збільшується непропорційно силі струму, і закон Ома в цьому разі вже не діє. Були висловлені припущення, за якими ефект Віна є результатом якихось неврахованих, вторинних явищ. Припускалося, наприклад, що спад опору при високих полях пов'язаний з розігріванням електроліту. Але розрахунки й додаткові дослідження, виконані за вдосконаленою методикою з

використанням короткочасних імпульсів струму (при яких підвищення температури розчину виключалося), підтвердили зроблене Віном спостереження про вплив напруженості поля на електропровідність електролітів.

Стосовно сильних електролітів ефект Віна можна пояснити на основі теорії електропровідності Дебая – Онзагера. За уявленнями Дебая і Гюккеля, в розчині кожний іон оточений іонною атмосферою з радіусом $\frac{1}{\chi}$. Поки швидкість його руху мала (порівняно із швидкістю руйнування й утворення іонної атмосфери), гальмуючі ефекти, пов'язані з іонною атмосферою, зберігаються, й електропровідність при даній концентрації дорівнює:

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_I - \lambda_{II}. \quad (5.55)$$

Проте, як відомо, рухливість іонів із збільшенням напруженості поля не лишається сталою, а зростає відповідно до рівняння :

$$v_i = \frac{q_i \text{grad} \psi}{\kappa_{Ti}}, \quad (5.56)$$

де v_i – швидкість руху іона; q_i – заряд іона; $\text{grad} \psi$ – градієнт потенціалу; κ_{Ti} – коефіцієнт тертя іона

При достатньо високому значенні ψ може виявитися, що шлях, пройдений іонами за час руйнування старої й утворення нової іонної атмосфери, тобто за подвоєний час релаксації τ_r , дорівнюватиме або буде більший від радіуса іонної атмосфери:

$$2\tau_r \frac{z_i e}{\kappa_{Ti}} \text{grad} \psi = 2\tau_r v_i^0 \text{grad} \psi \gg \frac{1}{\chi}, \quad (5.57)$$

$$\text{grad}\psi = \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{\kappa_{T_i} v_i^o} \chi = \frac{kT}{2ze} \chi. \quad (5.58)$$

У випадку 1-1 електроліту при кімнатній температурі рівняння спрощується до $\text{grad}\psi = 4 \cdot 10^5 \sqrt{c}$.

Отже, для 0,001 моль/дм³ розчину 1-1 електроліту ефект Віна почне виявлятися при полях порядку 10⁶ В·м⁻¹, а при концентрації 1,0 моль/дм³ – порядку 10⁷ В·м⁻¹.

Подальше підвищення напруженості поля призведе до такої швидкості руху іонів, при якій іонна атмосфера взагалі не встигатиме утворюватися. Зникнуть усі пов'язані з нею гальмуючі ефекти. Не спостерігатимуться зміни електропровідності ні за рахунок електрофоретичного ефекту, ні за рахунок релаксаційного. У цьому разі $\lambda_I = 0$, $\lambda_{II} = 0$ і $\lambda_c = \lambda_0$.

Вплив напруженості поля на електропровідність слабких електролітів (у яких внаслідок низької концентрації вільних іонів сили взаємодії близькі до нуля) повинен бути пов'язаний із зміною ступеня електролітичної дисоціації під дією застосованого поля. Л. Онзагер, ґрунтуючись на такому припущенні, розробив якісну й кількісну теорію цього явища. Він показав, що швидкість дисоціації слабких електролітів збільшується з напруженістю поля, а швидкість рекомбінації іонів від неї не залежить; внаслідок цього ступінь дисоціації повинен зростати. Відносне збільшення константи дисоціації, розраховане Л. Онзагером на основі його теорії, добре узгоджується з дослідними спостереженнями В. Віна.

Незабаром після відкриття В. Віна П. Дебай і Г. Фалькенгаген передбачили існування ще одного ефекту. Суть його полягає в збільшенні електропровідності розчинів електролітів з частотою застосованого електричного поля. Цей ефект називається ефектом Дебая – Фалькенгагена, або дисперсією електропровідності. Можливість його появи також зумовлена існуванням іонної атмосфери. Справді, при високих частотах іони в розчині не переміщуються, а лише здійснюють коливальний рух у напрямі, паралельному

напрямові поля. Центральний іон при цьому не встигає вийти за межі іонної атмосфери, яка також не встигає помітно зруйнуватися, а в кожний даний момент тільки коливається в напрямі, протилежному щодо руху центрального іона. В цьому разі сили, пов'язані з руйнуванням і створенням іонної атмосфери, тобто релаксаційні гальмуючі сили, виявляються меншою мірою, й електропровідність розчину зростає. При високих частотах вона досягає значення, яке відрізняється від електропровідності при нескінченному розведенні на величину λ_1 , оскільки релаксаційний ефект зникне ($\lambda_{II} = 0$), а електрофоретичне гальмування збережеться. В цьому випадку

$$\lambda_c = \lambda_0 - \lambda_1. \quad (5.59)$$

Експериментальна перевірка розрахунків Дебая і Фалькенгагена, здійснена Віном, показала хорошу збіжність з дослідом.

5.10 Практичне заняття за темою «Електропровідність розчинів електролітів»

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Питома електропровідність 4 % -ої сульфатної кислоти H_2SO_4 дорівнює $\kappa = 0,168 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, щільність розчину – $\rho = 1,026 \text{ г/см}^3$. Визначити еквівалентну електропровідність розчину (λ).

Розв'язання. Перерахуємо масову долю H_2SO_4 на концентрацію в молярних масах еквіваленту:

$$c = (4\rho \cdot 1000)/(100M_e) = (4 \cdot 1,026 \cdot 1000)/100 \cdot 49 = 0,838 \text{ М}_e/\text{дм}^3.$$

Еквівалентну електропровідність розраховуємо за формулою

$$\lambda = (1000 \kappa)/c = (1000 \cdot 0,168)/0,838 = 200,5 \text{ См}\cdot\text{см}^2\text{моль}^{-1}.$$

Приклад 2. В комірці для вимірювання електропровідності, заповненій $0,06 \text{ моль/дм}^3$ розчином оцтової кислоти CH_3COOH , розташовані паралельні

електроди площею 3 см^2 на відстані 2 см один від одного. При напрузі 10 В через розчин при $T = 298 \text{ К}$ йде струм силою $4,306 \cdot 10^{-3} \text{ А}$. Розрахувати ступінь дисоціації, константу дисоціації і рН розчину, якщо при вказаній температурі рухливості іонів H^+ і CH_3COO^- дорівнюють відповідно $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ і $40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Розв'язання. Ступінь дисоціації оцтової кислоти розраховується за формулою

$\alpha = \lambda_c / \lambda_0$. Використовуючи параметри комірки, знайдемо питомий опір розчину за формулою: $\rho = (RS)/l = (US)/l \cdot I = (10 \cdot 3)/(2 \cdot 4,306 \cdot 10^{-3}) = 3484 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а потім і питому електропровідність $\kappa = 1/\rho = 1/3484 = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Молярну електропровідність оцтової кислоти визначимо за формулою

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa)/c = (2,87 \cdot 10^{-4} \cdot 1000)/0,06 = 4,783 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\text{Ступінь дисоціації } \alpha = \lambda_c / \lambda_0 = 4,783 / (349,8 + 40,9) = 0,0123.$$

Константа дисоціації розраховується за формулою: $K_d = \alpha^2 c / (1 - \alpha) = 0,0123^2 \cdot 0,06 / (1 - 0,0123) = 9,19 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

Концентрація іонів гідрогену залежить від ступеня дисоціації:

$$c_{\text{H}^+} = \alpha c = 0,0123 \cdot 0,06 = 7,38 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$I, \text{ нарешті, } \text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(7,38 \cdot 10^{-4}) = 3,13.$$

Задачі для самостійного розв'язування

3. 70 %-на сульфатна кислота має при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ щільність $1,615 \text{ г/см}^3$ і питому електропровідність $21,5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Визначити еквівалентну і молярну електропровідності.
4. Молярна електропровідність $0,5 \text{ моль/дм}^3$ розчину сульфату калію при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $162,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахувати питому і еквівалентну електропровідності при даній температурі.

5. Питома електропровідність $0,135 \text{ моль/дм}^3$ пропіонової кислоти $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при температурі $18 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $4,79 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Розрахувати еквівалентну електропровідність, ступінь електролітичної дисоціації, концентрацію іонів гідрогену і константу електролітичної дисоціації, якщо $\lambda_{0 \text{ H}^+} = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\lambda_{0 \text{ C}_2\text{H}_5\text{COO}^-} = 37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
6. Визначити еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні AgJO_3 , якщо значення цієї величини для розчинів NaJO_3 , CH_3COONa і CH_3COOAg дорівнюють відповідно $76,94$; $78,16$; $88,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
7. Комірка для вимірювання електропровідності заповнена $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчином CuSO_4 . Опір шару розчину між електродами 250 Ом . Площа кожного електрода 4 см^2 . Відстань між ними 7 см . Визначити питому і еквівалентну електропровідності.
8. Через розчин CuSO_4 пропускали струм силою $0,15 \text{ А}$. Число переносу іонів Cu^{2+} дорівнює $0,4$. Скільки молей Cu^{2+} пройде через поперечний переріз за 30 хвилин ?
9. У розчині NH_4Cl число переносу аніона $n_{\text{Cl}^-} = 0,491$. Визначити абсолютну швидкість і рухливість катіону в нескінченно розбавленому розчині, якщо еквівалентна електропровідність розчину при нескінченному розведенні дорівнює $149 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
10. Абсолютна швидкість руху іона калію у водному розчині при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $0,76 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Оцінити рухливість K^+ у формаїді і метилацетаті, якщо вязкість формаїду в $3,7$ разів більша, а вязкість метилацетату в $2,6$ разів менша за вязкість води.

11. У комірці для вимірювання електропровідності розташовані платинові електроди у формі дисків діаметром 1,3 см, відстань між електродами 1,7 см. Комірка заповнена 0,05 моль/дм³ розчином NaNO₃. При напрузі 0,5 В через даний розчин проходить змінний струм 1,85 мА. Визначити питому і еквівалентну електропровідності розчину NaNO₃.
12. Через розчин CdCl₂ пропускали сталий струм між платиновими електродами протягом 1 години. Сила струму дорівнювала 0,2 А. Число переносу для іону кадмію 0,414. Визначити збиток CdCl₂ в електроліті.
13. Число переносу H⁺ в 0,05 моль·л⁻¹ розчині HCl визначали за методом рухомої межі. Під дією струму силою 0,003 А межа пройшла об'єм 0,159 см³ за 5 хвилин 11 секунд. Чому дорівнює число переносу іонів H⁺?
14. На яку відстань переміститься межа зіткнення 0,1 моль/л розчину сульфата нікелю з розчином сульфата калію в трубці діаметром 1,5 см, якщо струм силою 0,002 А пропускали протягом 3 годин? Число переносу іонів Ni²⁺ = 0,404.

Контрольні запитання

1. Питома електропровідність. Визначення. Фізичний сенс. Розмірності.
2. Фактори, що впливають на питому електропровідність.
3. Вимірювання питомої електропровідності за допомогою моста змінного струму.
4. Еквівалентна (молярна) електропровідність. Визначення. Зв'язок з питомою електропровідністю. Еквівалентна електропровідність нескінченно розбавлених розчинів. Методи визначення.
5. Закони Кольрауша. Правило Вальдена – Писаржевського.
6. Швидкість і рухомість іонів. Зв'язок рухливості іона з еквівалентною електропровідністю.

7. Аномальні швидкості і рухливості іонів.
8. Числа переносу. Формули для розрахунків.
9. Визначення чисел переносу іонів за методом Гітторфа.
10. Визначення чисел переносу іонів за методом рухомої межі.
11. Фактори, що впливають на значення чисел переносу. Аномальні числа переносу.
12. Недоліки класичної теорії електропровідності.
13. Основні положення теорії електропровідності Дебая – Онзагера.
14. Вплив міжіонної взаємодії на електропровідність. Електрофоретичний і релаксаційний ефекти.
15. Досліди В. Віна.
16. Іонні асоціати в розчинах електролітів. Пояснення екстремального характеру залежності еквівалентної електропровідності від розведення в неводних розчинах електролітів.
17. Рівняння Дебая – Гюккеля – Онзагера для сильних електролітів.

Розділ 6

ДИФУЗІЯ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

6.1. Стаціонарна молекулярна дифузія

Дифузія – це переміщення частинок всередині даної фази або з однієї фази в іншу внаслідок дії градієнту хімічного потенціалу. Дифузія може бути лінійною – переміщення в одному напрямку, або об’ємною – переміщення у трьох напрямках.

Для лінійної дифузії у напрямку, що співпадає з віссю x , виникнення градієнту хімічного потенціалу ($d\mu/dx$) може бути викликано неоднорідністю системи у двох ділянках або за складом ($\mu_{01} \neq \mu_{02}$), або за концентраціями ($c_1 \neq c_2$) або за двома факторами одночасно, тобто $\mu_1 \neq \mu_2$.

Таким чином, умовами виникнення дифузійного процесу є наявність градієнту хімічного потенціалу $\frac{d\mu}{dx} \neq 0$, чи градієнту концентрації $\frac{dc}{dx} \neq 0$.

Швидкість молекулярної дифузії описується двома законами Фіка.

Перший закон Фіка відноситься до стаціонарної дифузії, тобто до процесу, який відбувається при незмінному в часі градієнту концентрації $\frac{dc}{dx}$.

Відповідно до першого закону Фіка кількість молекул речовини dn , які дифундували через поперечний переріз S за час $d\tau$, прямо пропорційна градієнту концентрації $\frac{dc}{dx}$ і площі поперечного перерізу S :

$$dn = -DS \frac{dc}{dx} d\tau, \quad (6.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії ($\text{см}^2/\text{с}$). Коефіцієнт дифузії розраховується за формулою $D = \frac{RT}{k_T}$ (k_T – коефіцієнт тертя). Знак $(-)$ в рівнянні означає, що дифузія відбувається в напрямку зменшення концентрації (тобто від більшої концентрації до меншої). Процес продовжується до повного вирівнювання концентрації, коли $\frac{dc}{dx} = 0$.

Другий закон Фіка відноситься до нестационарної дифузії, коли градієнт $\frac{dc}{dx}$ змінюється як у часі, так і з відстанню у напрямку вісі x :

$$\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_x = D \frac{d^2c}{dx^2} \tau. \quad (6.2)$$

Для об'ємної дифузії це рівняння записується як:

$$\left(\frac{dc}{d\tau}\right)_{x,y,z} = D(\nabla^2 c) \tau, \quad (6.3)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа.

Закони Фіка відносяться до дифузії незаряджених частинок (молекул). При їх застосуванні для визначення швидкості дифузії в розчинах електролітів слід враховувати, що коефіцієнт дифузії D залежить від коефіцієнту тертя k_T ,

який в для катіонів і аніонів має неоднакові значення, а саме $k_{T+} = \frac{z_+ F^2}{\lambda_0^+}$;

$k_{T-} = \frac{z_- F^2}{\lambda_0^-}$. Виходячи з цього коефіцієнти дифузії катіонів і аніонів

розраховуються за формулами:

$$D_+ = \frac{RT}{z_+ F^2} \lambda_0^+ ; \quad D_- = \frac{RT}{z_- F^2} \lambda_0^- \quad (6.4)$$

З наведених формул видно, що, якщо рухливість іонів і їх заряди неоднакові, то і коефіцієнти дифузії будуть різними. Ця особливість дифузії в розчинах електролітів призводить до того, що при одному і тому же градієнту концентрації (або хімічного потенціалу) швидкості руху катіону і аніону будуть неоднаковими. Якщо у розчині створена межа між розчинами різного складу або різної концентрації, то цю межу першими переткнуть іони, які мають більшу рухливість, а, отже, і більший коефіцієнт дифузії. Наприклад, візьмемо два розчини хлоридної кислоти різної концентрації: $\text{HCl} (c_1)$ і $\text{HCl} (c_2)$, причому $c_1 > c_2$. Так як іони H^+ мають набагато більшу рухливість у порівнянні з іонами Cl^- , то вони першими переткнуть межу між розчинами і створять з боку розчину $\text{HCl} (c_2)$ область надлишкового позитивного заряду, тоді як з боку розчину з більшою концентрацією $\text{HCl} (c_1)$ утворюється область надлишкового негативного заряду, тобто по обидва боки від межі розділу розчинів утворюються області надлишкового заряду протилежного знаку. Це є причиною виникнення стрибка потенціалу, який отримав назву дифузійного потенціалу Ψ_d .

Під дією Ψ_d потенціалу швидкість руху катіонів (в даному прикладі) прискорюється, а аніонів – зростає. Таким чином, дифузія в розчині електроліту відбувається під дією двох градієнтів – градієнту хімічного потенціалу і градієнту електричного поля, створеного дифузійним потенціалом. Дифузійний потенціал, як правило, має невеликі значення – порядку кількох мілівольт, але він суттєво збільшується, якщо в дифузії беруть участь іони H^+ або OH^- .

6.2 Вплив міжіонної взаємодії на дифузію

При дифузії характер міжіонної взаємодії відрізняється від взаємодії іонів при електропровідності. Різниця полягає в тому, що при дифузії іон і його атмосфера рухаються в одному і тому же напрямку, причому спочатку їх

швидкості неоднакові, що призводить до виникнення потенціалу Ψ_d . Далі дія дифузійного потенціалу виявляється у вирівнюванні швидкостей дифузії іонів i , при досягненні стаціонарності процесу, іони дифундують з однаковими швидкостями.

Іон i іонну атмосферу, які дифундують в одному напрямку, слід розглядами як свого роду іонний двійник з відстанню між іонами, яка дорівнює радіусу іонної атмосфери.

Коефіцієнт дифузії з урахуванням міжіонної взаємодії розраховується за формулами:

$$D_c = f_d D_0, \quad (6.5)$$

де f_d – поправка на міжіонну взаємодію, або:

$$D_c = D_0(1 - A\sqrt{c} + Bc), \quad (6.6)$$

де A і B – коефіцієнти, які залежать від заряду іонів, діелектричної проникності, температури та відстанню між іонами у іонному двійнику ($r = r_{ia}$).

6.3 Дифузійний потенціал. Формули для розрахунку. Способи уникнення

Дифузійний потенціал виникає в тому разі, якщо рухливості іонів електроліту неоднакові і в розчині є градієнт його концентрації. Дифузійний потенціал не можна вважати рівноважним, хоч в умовах стаціонарної дифузії він може лишатися незмінним протягом тривалого часу. Але відхилення дифузійного потенціалу від рівноважного стану звичайно невелике, тому цілком можливе його термодинамічне трактування.

У загальному випадку дифузійний потенціал виникає в місці контакту двох розчинів I і II, які відрізняються один від одного як якісно, так і кількісно

(рис.6.1). На межі цих розчинів є певний перехідний шар, де склад змінюється від розчину I до розчину II. В цьому перехідному шарі і локалізується дифузійний потенціал. Будова перехідного шару, а також закон, за яким у ньому відбувається зміна складу, невідомі. Проте можна стверджувати, що коли всередині його уявно вирізати елементарний шар товщиною dx з межами AA і BB і припустити, що зліва від межі AA активності присутніх частинок будуть a_1, a_2, a_i й a_k , то справа від межі BB вони відрізнятимуться від цих значень на нескінченно малі величини.

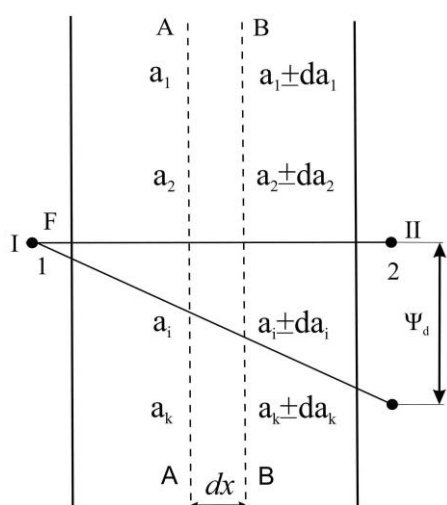


Рис. 6.1. Схема контакту двох розчинів, який призводить до виникнення дифузійного потенціалу

Якщо через дану систему перенести 1 фарадей електрики, то в результаті переміщення іонів зміниться склад системи і, як наслідок цього, зміниться її ізобарно-ізотермічний потенціал. Нехай його зміна відповідає величині dG , яку можна виразити через хімічні потенціали:

$$dG = \sum m_i d\mu_i . \quad (6.7)$$

Оскільки $d\mu_i = RT \sum m_i d \ln a_i$, то :

$$dG = RT \sum m_i d \ln a_i . \quad (6.8)$$

Якщо частка струму, що переноситься даним видом іонів, дорівнює n_i , то відношення n_i/z_i дорівнюватиме кількості молів перенесеної речовини: $m_i = n_i/z_i$, звідки при підстановці у рівняння (6.8) отримаємо:

$$dG = RT \sum \frac{n_i}{z_i} d \ln a_i \quad (6.9)$$

Водночас зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу дорівнює електричній роботі:

$$dG = - Fd \Psi_d , \quad (6.10)$$

де Ψ_d – дифузійний потенціал.

Замінивши dG в рівнянні (6.9) на його значення у рівнянні (6.10) і розв'язавши здобуто рівняння щодо Ψ_d , можна після інтегрування отримати такий загальний вираз для дифузійного потенціалу між розчинами I і II:

$$\Psi_d = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum \frac{n_i}{z_i} d \ln a_i . \quad (6.11)$$

Дане рівняння містить термодинамічно невизначені активності окремих іонів, тому знаходження дифузійних потенціалів термодинамічним шляхом – нерозв'язне завдання. Обчислити Ψ_d можна на основі певних припущень про будову перехідного шару, про характер змін у ньому активності й рухливості іонів тощо. Перше таке розв'язання даного рівняння дав М. Планк у 1890 р., але через громіздкість розрахунків ним майже не користуються.

Другий метод знаходження Ψ_d розробив у 1907 р. Гендерсон. Практичне використання знайшли два окремих випадки.

Перший випадок. Розчини одного й того ж самого електроліту МА, але різної концентрації c_1 і c_2 . Для цього випадку рівняння Гендерсона спрощується до виразу:

$$\psi_d = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (6.12)$$

Якщо замість концентрацій підставити активності, то рівняння можна застосувати і для концентрованих розчинів. У цьому разі:

$$\psi_d = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_-^0 - \lambda_+^0}{\lambda_-^0 + \lambda_+^0} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (6.13)$$

де рухливості іонів λ^- і λ^+ повинні відповідати їхнім активностям у розчинах I і II.

Другий випадок. Розчини двох різних електролітів з одним спільним іоном (наприклад M'A і M''A), причому концентрації електролітів однакові: $c_1=c_2$. Тут рівняння Гендерсона зводяться до вигляду:

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\lambda_{-(1)}^0 + \lambda_{+(1)}^0}{\lambda_{-(2)}^0 + \lambda_{+(2)}^0}. \quad (6.14)$$

Замість даного рівняння, враховуючи, що $\lambda_-^0 + \lambda_+^0 = \lambda^0$, можна написати:

$$\psi_d = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\lambda_1^0}{\lambda_2^0}. \quad (6.15)$$

Максимальні значення дифузійних потенціалів спостерігаються в тих випадках, коли один з розчинів – кислота. Це стає зрозумілим, коли згадати, що рухливість іонів гідрогену, присутніх у розчинах кислоти, значно перевищує рухливості всіх інших іонів.

Запропоновано методи, які дають змогу знизити дифузійний потенціал на межі двох різних розчинів і тим самим зменшити ступінь невизначеності при вимірюванні ЕРС. Один з таких методів – метод сольового моста. Він полягає у

тому, що між двома розчинами поміщають проміжний концентрований розчин електроліту із з близькими значеннями рухливостей катіонів і аніонів. У цьому випадку одна межа між двома розчинами замінюється двома, на кожній з яких дифузійний потенціал менший, ніж на початковій межі. Крім цього, дифузійні потенціали на двох межах виявляються часто протилежними за знаком, внаслідок чого загальне значення дифузійного потенціалу знижується. Як сольові мости застосовують розчини хлориду калію або нітрату амонію, в яких рухливість катіонів і аніонів мало відрізняється одна від одної. Оскільки дифузійні потенціали усунути цим методом повністю не вдається, то при визначеннях, що потребують особливої точності, створюють системи, в яких немає межі поділу між двома розчинами. Тим самим виключається сама можливість виникнення дифузійних потенціалів.

Контрольні запитання

1. Молекулярна дифузія. Умови виникнення дифузії.
2. Лінійна та об'ємна дифузія.
3. Стаціонарна та нестаціонарна дифузія.
4. Стаціонарная и нестационарная диффузия.
5. Перший закон Фіка. Коефіцієнт дифузії.
6. Другий закон Фіка.
7. Чим відрізняється дифузія в розчинах електролітів від молекулярної дифузії?
8. Як розраховуються коефіцієнти дифузії для катіонів і аніонів?
9. Причини виникнення дифузійного потенціалу.
10. Термодинамічне трактування дифузійних потенціалів.
11. Формули Планка і Гендерсона для розрахунку дифузійного потенціалу на межі двох розчинів одного й того самого електроліту, але різної концентрації.

12. Формули Планка і Гендерсона для розрахунку дифузійного потенціалу на межі двох різних електролітів з одним спільним іоном за умови, що концентрації електролітів однакові.
13. Методи зниження дифузійного потенціалу на межі двох різних розчинів.
14. Вплив міжіонної взаємодії на дифузію в розчинах електролітів.
15. В чому принципова різниця між впливом міжіонної взаємодії на дифузію і на електропровідність.

Розділ 7

ЕЛЕКТРОДНА РІВНОВАГА

7.1 Класифікація електродів

Залежно від природи електродної реакції електроди підрозділяються: на електроди першого роду, електроди другого роду, газові, окиснювально-відновні, іонно-селективні та деякі спеціальні типи електродів.

Потенціал будь-якого електроду визначається при заданих температурі і тиску значенням стандартного потенціалу і активностями речовин, що беруть участь у електродній реакції. Стандартний потенціал є константою, властивою кожному даному електроду, тоді як активності речовин, що беруть участь у реакції, можуть бути різними.

Рівноважний потенціал будь-якого електрода розраховується за загальним рівнянням електродного потенціалу (рівнянням Нернста) :



НЕРНСТ Вальтер Фридрих Герман (1864–1941 рр.) – німецький фізик і фізико-хімік, один із засновників сучасної фізичної хімії. У 1888-1889 рр. одержав фундаментальне рівняння Нернста, що визначає ЕРС електрохімічної системи як функцію концентрації її елементів. Це рівняння є основою електрохімічної термодинаміки і термодинамічного методу аналізу електрохімічних систем. За цю роботу 25-річний Нернст завоював світове визнання, а в 1921 р. йому було присуджено Нобелівську премію за «визначні роботи з термохімії».

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{v_A} \dots}{a_L^{v_L} \dots}, \quad (7.1)$$

де E – потенціал електрода; E_0 – стандартний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура, К; z – число електронів; a_A^{vA} – активність вихідних речовин; a_L^{vL} – активність продуктів реакції.

7.2 Електроди першого роду

Електроди першого роду являють собою метал (або металоїд), занурений у розчин, що містить іони даного металу (або металоїду).

Схематично *електрод I роду* металевий можна подати у вигляді $M^{z+} | M$, а металоїдний $Me^{z-} | Me$.

Електродну реакцію записують відповідно так:



Підстановка значень активностей речовин, що беруть участь в електродній реакції у загальне рівняння рівноважного потенціалу дає для для металевого електрода I роду :

$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (7.3)$$

і для металоїдного електроді I роду:

$$E_{Me^{z-}/Me} = E_{Me^{z-}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z-}}} . \quad (7.4)$$

Якщо врахувати, що активність чистої твердої речовини при заданій температурі стала і прийняти її умовно за одиницю, то вирази для електродних потенціалів (7.3) і (7.4) можна спростити:

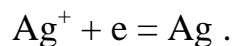
$$E_{M^{z+}/M} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{b_0}{z} \lg a_{M^{z+}} ; \quad (7.5)$$

$$E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z-}/\text{Me}}^0 - \frac{b_0}{z} \lg a_{\text{Me}^{z-}}. \quad (7.6)$$

З рівнянь (7.5) і (7.6) випливає, що потенціал електрода I роду залежить від активності лише одного певного виду іонів. Іони, які безпосередньо зумовлюють значення електродного потенціалу, називаються потенціалвизначальними. У разі металевих електродів I роду такими іонами є катіони металу, а в разі металоїдних електродів – аніони металоїду.

Типовими прикладами металевих електродів є срібло, занурене в розчин нітрату срібла, або мідь, занурена в розчин сульфату міді.

Срібний електрод I роду записують у вигляді $\text{Ag}^+|\text{Ag}$. У рівноважному стані на електроді перебігає реакція



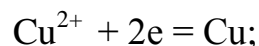
Його потенціалу відповідає рівняння:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b_0 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Після підстановки числових значень E_0 і b_0 при 298 К

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Для **мідного електрода I роду** буде відповідно $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$,

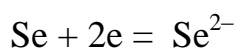


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

або при 25 °С (298 К):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + 0,031 \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Прикладом металоїдних електродів першого роду може бути **селеновий електрод** $\text{Se}^{2-}|\text{Se}$.



$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{Se}^{2-}}$$

або при 25 °С :

$$E_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = -0,92 - 0,031 \lg a_{\text{Se}^{2-}} .$$

Електроди першого роду металеві мають більше практичне значення, ніж металоїдні. Вони застосовуються в гальванотехніці, гідроелектрометалургії, аналітичній хімії.

7.3 Електроди другого роду

Електроди другого роду являють собою напівелемент, що складається з металу, покритого шаром його важкорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду) і зануреного у розчин, що містить той самий аніон, що й важкорозчинна сполука електродного металу.

Схематично *електрод II роду* можна подати у вигляді як $A^{z-}|MA|M$, а електродну реакцію, що в ньому відбувається:



Враховуючи, що активності металу М і твердої сполуки МА сталі, рівняння потенціалу електрода другого роду можна спростити:

$$E_{A^{z-}/MA/M} = E_{A^{z-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg a_{A^{z-}} . \quad (7.8)$$

Отже, потенціал електрода другого роду визначається активністю аніонів важкорозчинної сполуки електродного металу. Проте електроди другого роду зворотні й відносно катіонів електродного металу, оскільки їх активності перебувають у взаємній залежності, що визначається добутком розчинності:

$$P_{MA} = a_M^{z^+} a_A^{z^-}. \quad (7.9)$$

Підставивши значення $a_A^{z^-}$ з цього рівняння у рівняння електродного потенціалу електрода другого роду, отримаємо:

$$E_{A^{z^-}/MA/M} = E_{A^{z^-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg P_{MA} + \frac{b_0}{z} \lg a_{M^{z^+}}. \quad (7.10)$$

Із зіставлення отриманого рівняння (7.10) з рівнянням (7.5) для рівноважного потенціалу електрода першого роду випливає, що:

$$E_{A^{z^-}/MA/M}^0 - \frac{b_0}{z} \lg P_{MA} = E_{M^{z^+}/M}^0. \quad (7.11)$$

Тобто, підставивши значення стандартних потенціалів відповідних електродів першого і другого роду, можна розрахувати добуток розчинності важкорозчинних солей:

$$\lg P_{MA} = \frac{(E_{M^{z^+}/M}^0 - E_{A^{z^-}/MA/M}^0) \cdot z}{b_0}. \quad (7.12)$$

Завдяки наявності у складі електродів другого роду важкорозчинних сполук, ці електроди мають стабільне значення електродного потенціалу і застосовуються як електроди порівняння. Найважливішими в практичному відношенні є хлоридсрібні, каломельні, ртутносульфатні і сурм'яні електроди.

7.3.1 Хлоридсрібні електроди. *Хлоридсрібні електроди* складаються зі срібла, на поверхню якого нанесено шар важкорозчинного хлориду срібла, як розчин використовується хлорид калію або хлоридна кислота. Схематично електрод можна подати наступним чином **Cl|AgCl|Ag**.

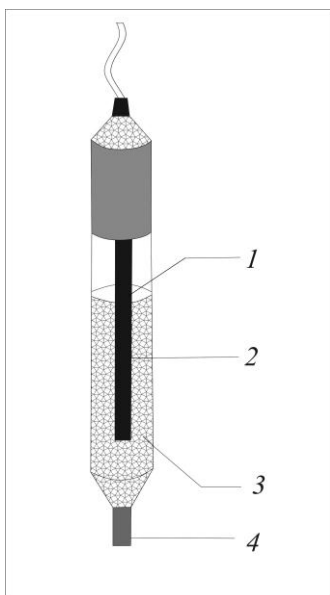
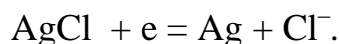


Рис.7.1. Хлоридсрібний електрод порівняння:
1 – срібний дріт; 2 – хлорид срібла; 3 – насичений розчин хлориду калію; 4 – електролітичний ключ.

Електродна реакція зводиться до відновлення хлориду срібла до металевого срібла і аніону хлору:



Потенціал хлоридсрібного електрода оборотний щодо іонів хлору:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - b_0 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (7.13)$$

і визначається їх активністю. При 25 °С потенціал хлоридного електрода знаходять за рівнянням:

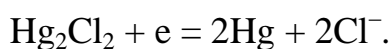
$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,2224 - 0,0592 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (7.14)$$

Хлоридсрібний електрод є універсальним і найбільш часто застосовується як електрод порівняння, але найкращі результати вимірювань отримують, якщо досліджуваний напівелемент містить хлориди чи хлоридну кислоту. Для зменшення дифузійного потенціалу концентрацію хлоридів в електроді порівняння треба брати таку саму, як і в досліджуваному напівелементі. Якщо це неможливо, то для усунення дифузійного потенціалу

між електролітами досліджуваного напівелемента і електрода порівняння розміщують сольовий місток, заповнений концентрованим розчином хлориду калію.

7.3.2 *Каломельні електроди. Каломельний електрод* являє собою ртуть, покриту пастою з суміші каломелі зі ртуттю, що перебуває в контакті з розчином хлориду калію: $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$.

Електродна реакція полягає у відновленні каломелі до металеві ртуті і аніону хлору:



Потенціал каломельного електрода розраховується за рівнянням

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - b_0 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (7.15)$$

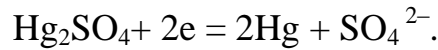
При 25 °С потенціал каломельного електрода дорівнює:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0,2678 - 0,0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (7.16)$$

і визначається активністю хлорид-іонів. Найчастіше вживаються каломельні електроди, в яких концентрація хлориду калію є насиченою, або дорівнює відповідно 1,0 чи 0,1 моль/дм³. На відміну від хлоридсрібного електрода хлоридну кислоту як робочий розчин електрода не застосовують.

7.3.3 *Ртутно-сульфатні електроди. Ртутно-сульфатні електроди* схематично можна подати як $\text{SO}_4^{2-}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$. Вони аналогічні каломельним з тією лише відмінністю, що ртуть тут покрита шаром з ртуті й сульфату ртуті (I), а як розчин використовується сульфатна кислота.

Електродна реакція полягає у відновленні сульфату ртуті (I) до металеві ртуті і сульфат-аніону:



Потенціал ртутно-сульфатного електрода розраховується за рівнянням:

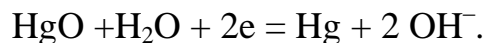
$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (7.17)$$

При 25 °С потенціал ртутно-сульфатного електрода дорівнює:

$$E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = 0,6156 - 0,0296 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (7.18)$$

Ртутно-сульфатні електроди доцільно застосовувати в тих випадках, коли досліджуваний напівелемент містить як електроліт відповідно сульфатну кислоту чи сульфати. Для зменшення дифузійного потенціалу концентрації сульфат-іонів в електроді порівняння і в досліджуваному електроді повинні бути однаковими.

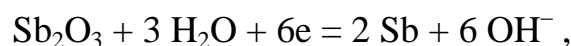
7.3.4 Металоксидні електроди. В цих електродах в ролі аніонів важкорозчинної сполуки електродного металу виступають іони гідроксиду. До них належать, наприклад, *ртутно-оксидний* і *сурм'яний електроди*. Схематично дані електроди можна подати як $\text{OH}^-|\text{HgO}|\text{Hg}$ і $\text{OH}^-|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{Sb}$. Рівняння електродної реакції на ртутно-оксидному електроді:



Даному рівнянню відповідає потенціал електрода:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (7.19)$$

Аналогічно для сурм'яного електрода:



$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (7.20)$$

Рівняння для електродних потенціалів даних електродів отримані з припущенням, що сталими є не тільки активності відповідних металів та їх оксидів, а й води, яка бере участь в електродній реакції. Таке припущення практично не позначається на точності рівнянь для електродних потенціалів і застосовується в тих випадках, коли концентрація розчину не дуже велика.

Металоксидні електроди другого роду, як і металсолеві електроди другого роду, можна звести до відповідних електродів першого роду. Тому вони оборотні відносно не тільки іонів гідроксиду, а й іонів електродного металу. Крім того, металоксидні електроди оборотні відносно іонів водню, тому що іонний добуток води $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ для даної температури сталий для будь-якого водного розчину електроліту. Підстановка значення a_{OH^-} з останнього рівняння дає відповідно:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \lg K_w + b_0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+/\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - b_0 \text{pH}; \quad (7.21)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \lg K_w + b_0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - b_0 \text{pH}. \quad (7.22)$$

При 25 °С рівняння після підстановки в них числових значень постійних величин набирають такого вигляду:

$$E_{\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}} = 0,92 - 0,059 \text{pH}; \quad (7.23)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = 0,145 - 0,059 \text{pH}. \quad (7.24)$$

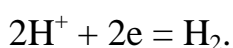
Металоксидні електроди можна застосовувати як електроди порівняння в будь-яких розчинах кислот і лугів, оскільки потенціаловизначальними іонами

тут є іони водню або гідроксилу. Проте ртутно-оксидний електрод внаслідок помітної розчинності оксидів ртуті в кислотах можна рекомендувати лише для розчинів з $\text{pH} > 7$. Сурм'яний електрод через нестійкість складу його поверхневого оксиду застосовувати як електрод порівняння не можна. Він використовується як індикаторний електрод вимірювання рН у помірно кислих і в нейтральних розчинах та при потенціометричному титруванні.

7.4 Газові електроди

7.4.1 Загальна характеристика. Будь-який газовий електрод є напівелементом, що складається з металевго провідника, який контактує одночасно з відповідним газом і розчином, що містить іони цього газу. Сконструювати газовий електрод і вимірювати потенціал системи газ – розчин іонів газу без металевго провідника неможливо, так само як і любий інший електрод немислимий без провідника з електронною провідністю. Але у газових електродах метал повинен не тільки створювати електропровідний електричний контакт між газом і іонами газу у розчині, а й прискорювати електродну рівновагу, тобто бути каталізатором електродної реакції. Крім того, будучи каталізатором реакції між газом і його іонами, метал газового електрода водночас повинен бути інертним щодо інших можливих реакцій. Нарешті, метал у газовому електроді повинен забезпечувати створення максимально розвинутої поверхні розділу між фазами, на якій могла б відбуватися оборотна реакція переходу газу в іонний стан. Усім цим вимогам найкраще задовольняє платина. Для створення розвинутої поверхні платину покривають електролітичною платиновою черню, і в результаті отримують так звану платиновану платину Pt(Pt).

7.4.2 Водневий електрод. Газовий водневий електрод можна подати схемою $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. Йому відповідає електродна реакція



Даній реакції відповідає рівняння для електродного потенціалу:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (7.25)$$

або

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + b_0 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{b_0}{2} \lg p_{\text{H}_2}. \quad (7.26)$$

З виразів (7.25) і (7.26) видно, що потенціал водневого електроду визначається не тільки активністю іонів гідрогену, а й парціальним тиском газоподібного водню. Отже, водневий електрод, як і інші газові електроди, складніший, ніж електроди першого або другого роду, потенціали яких залежать від активності одного сорту частинок.

Відповідно до визначення умовної шкали електродних потенціалів прийнято, що стандартний потенціал водневого електрода $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ при всіх температурах дорівнює нулю, тому можна написати:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad (7.27)$$

Коли парціальна пружність водню дорівнює 101,3 кПа (1атм), рівняння спрощується до

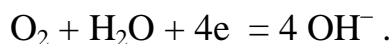
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = b_0 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (7.28)$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -b_0 \text{pH}. \quad (7.29)$$

Отже, за певних умов потенціал водневого електрода дає безпосередньо значення рН.

7.4.3 *Кисневий електрод. Кисневий газовий електрод* зображають у вигляді схеми $\text{OH}^-|\text{O}_2|\text{Pt}$.

На ньому відбувається електродна реакція:



На цій підставі можна отримати такі вирази для потенціалу оборотного газового кисневого електрода:

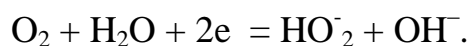
$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} ; \quad (7.30)$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{b_0}{4} \lg p_{\text{O}_2} - b_0 \lg a_{\text{OH}^-} , \quad (7.31)$$

причому у величину E^0 включено активність води. При 25 °С значення стандартного потенціалу кисневого електрода дорівнює +0,401 В, тому при 25 °С і $p = 101,3$ кПа вираз для рівноважного кисневого електрода можна записати у вигляді

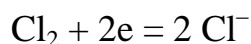
$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 0,401 - 0,0592 \lg a_{\text{OH}^-} . \quad (7.32)$$

Проте реалізувати кисневий електрод, поведінка якого описувалася б виведеними рівняннями, на практиці дуже важко. Це зумовлено особливостями, характерними для всіх газових електродів і здатністю кисню (особливо у вологій атмосфері) окиснювати метали. Тому на основну електродну реакцію накладається реакція, що відповідає металоксидному електроду другого роду. Навіть на платині можуть утворюватись оксидні плівки, і поведінка кисневого електрода не відповідатиме теоретичним рівнянням. Крім того, встановлено, що частина кисню відновлюється на електроді не до води, а до іонів пероксиду водню:



Тому значення потенціалу кисневого електроду, отримані експериментально, звичайно не збігаються з теоретичними.

7.4.4 *Хлорний електрод*. Схематично *хлорний електрод* можна подати у вигляді $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$. Теоретична електродна реакція проста:



і електродний потенціал можна описати рівнянням:

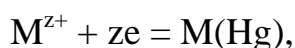
$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}. \quad (7.33)$$

Проте треба мати на увазі, що на основний електродний процес накладаються побічні реакції з участю хлора, які призводять до утворення продуктів його гідролізу – гіпохлоритів і хлоратів. Високе значення стандартного потенціалу хлорного електрода (+1,358 В) при 25 °С утруднює підбір досить стійкого матеріалу електрода, який не реагував би з хлором. Та все ж при додержанні певних заходів ряду авторів удалося отримати дослідні значення потенціалів хлорного електрода, які збігаються з теоретичною величиною.

7.5 Амальгамні електроди

Амальгамний електрод є напівелементом, у якому амальгама металу перебуває в контакті з розчином, що містить іони даного металу: $\text{M}^{z+}|\text{M}(\text{Hg})$.

При цьому припускається, що потенціал амальгамного електрода визначається реакцією

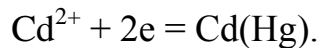


тобто ртуть поводить як інертне середовище, в якому розчинено метал М, а потенціалвизначальними іонами є іони цього металу. Потенціал амальгамного електрода описується рівнянням

$$E_{M^{z+}/M(Hg)} = E_{M^+/M(Hg)}^0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \quad (7.34)$$

і залежить від активності іонів металу не тільки в розчині, а й в амальгамі.

Амальгамні електроди широко застосовуються в техніці і в лабораторній практиці. Одним з таких електродів є *амальгамний кадмієвий електрод* $Cd^{2+}|Cd(Hg)$, на якому відбувається реакція:



Потенціал амальгамного кадмієвого електрода визначається формулою:

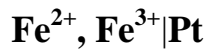
$$E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)} = E_{Cd^{2+}/Cd(Hg)}^0 + \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}. \quad (7.35)$$

У вигляді амальгами, в якій міститься 12,5 % кадмію, цей електрод використовується при виготовленні стандартних елементів Вестона, ЕРС яких практично не змінюється з часом.

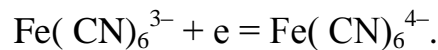
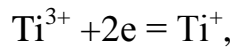
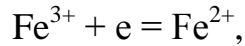
7.6 Окиснювально-відновні, або редоксі-електроди

Окиснювально-відновний електрод являє собою полueleмент, який складається з інертного металу (платини), зануреного у розчин, що містить окиснену і відновлену форму речовини. Метал у редоксі-електроді обмінюється електронами з учасниками окиснювально-відновної реакції та приймає потенціал, який відповідає редоксі-рівновазі, що встановилася. До металевого провідника ставлять ті ж самі вимоги, що й до металу газових електродів. Розрізняють прості і складні редоксі-електроди.

7.6.1 Прості редоксі-електроди. У простих редоксі-електродах електродна реакція зводиться до переміни ступеня окиснення іонів без зміни їх складу. Прикладами простих редоксі-електродів є такі:



На даних електродах перебігають такі реакції:



Якщо позначити окиснені іони Ox, а відновлені Red, то всі наведені вище реакції можна виразити загальним рівнянням:



Простий редоксі-електрод записують у вигляді схеми Red,Ox/Pt, а його потенціал подається рівнянням:

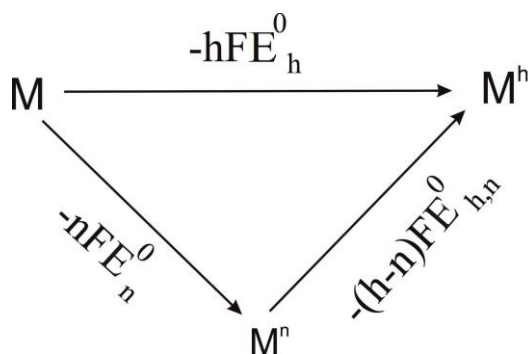
$$E_{\text{Red,Ox}} = E_{\text{Red,Ox}}^0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (7.37)$$

Як видно з рівняння, потенціал простого редоксі-електрода визначається відношенням активностей іонів у двох різних ступенях окиснення.

Потенціали простих редоксі-електродів можна легко зв'язати з потенціалами відповідних електродів першого роду. Наприклад, метал M здатний існувати в розчині у вигляді іонів вищого ступеня окиснення M^h і нижчого ступеня окиснення M^n . Для нього можливі два електроди першого роду $M^h|M$ і $M^n|M$, а також один редоксі-електрод $M^n, M^h|M$, стандартні потенціали яких відповідно дорівнюють $E_{M^h|M}^0$, $E_{M^n|M}^0$, $E_{M^h, M^n|M}^0$.

Зв'язок між цими величинами можна знайти, провівши уявно процес електрохімічного розчинення металу M з одержанням іонів вищого ступеня M^h окиснення або безпосередньо, або через проміжне утворення іонів нижчого ступеня окиснення M^n . Припускається, що процес розчинення відбувається

оборотно і ізотермічно в нескінченно великому об'ємі розчині, в якому активності кожного із виду іонів дорівнюють одиниці. Цей процес можна подати у вигляді такого простого циклу:



З циклу випливає, що $hE_h^0 = nE_n^0 + (h-n)E_{h,n}^0$.

За даним рівнянням, відомим як правило Лютера, можна розрахувати стандартний потенціал будь-якого з трьох електродів, якщо відомі значення стандартних потенціалів двох інших електродів. Рівняння застосовується в тих випадках, коли безпосередньо визначити один з потенціалів неможливо. Наприклад, потенціал електрода першого роду $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$, який виміряти безпосередньо не вдається через нестійкість у цих умовах іонів Fe^{3+} , можна знайти з доступних для прямого вимірювання стандартних потенціалів електрода першого роду $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ і простого редоксі-електрода $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$:

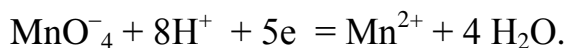
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{2}{3} E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{1}{3} E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 \quad (7.38)$$

7.6.2 Складні редоксі-електроди. У складних редоксі-електродах електродна реакція відбувається не тільки зі зміною ступеня окиснення частинок, що реагують, а й зі зміною їх складу. В електродних реакціях беруть участь також іони гідрогену і молекули води. Активність води, за винятком дуже концентрованих розчинів, лишається сталою і прирівнюється до одиниці.

Схематично **складний редоксі-електрод** можна подати як **Red, Ox, H⁺|Pt**.

Потенціал складного редоксі-електрода є функцією не тільки активностей окиснених і відновлених частинок, а й активності іонів гідрогену. Розглянемо

кілька прикладів складних редоксі-електродів: MnO_4^- , $\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}$. До складу даного електрода входять частинки, що містять іон Mn^{2+} з нижчим ступенем окиснення мангану +2, та іон MnO_4^- , в якому манган має вищий ступень окиснення +7. На електроді відбувається реакція:

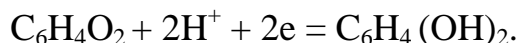


Потенціал електрода подається рівнянням

$$E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} = E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-}^0 + 2,303 \frac{RT}{5F} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (7.39)$$

До складних редоксі-електродів належить *хінгідронний електрод*, до складу якого входять органічні речовини в окисненій – хінон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (х) і відновленій гідрохінон $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (гх) формах.

На електроді перебігає реакція:



Потенціалу електрода відповідає рівняння

$$E_{\text{х,гх}} = E_{\text{х,гх}}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}}. \quad (7.40)$$

Хінгідронний електрод, до складу якого входить еквімолярна суміш хінона і гідрохінону, використовується для вимірювання рН. Якщо вважати, що відношення концентрацій дорівнює відношенню активностей, тобто

$$\frac{c_{\text{х}}}{c_{\text{гх}}} = \frac{a_{\text{х}}}{a_{\text{гх}}} = 1,$$

то рівняння для електродного потенціалу спрощується:

$$E_{\text{х,гх}} = E_{\text{х,гх}}^0 + b_0 \lg a_{\text{H}^+} = E_{\text{х,гх}}^0 - b_0 \text{pH} \quad (7.41)$$

і потенціал такого електрода визначатиметься значенням рН розчину.

7.7 Іоноселективні електроди

Іоноселективні електроди відрізняються від усіх розглянутих раніше тим, що в них обидві межуючі фази – мембрана і розчин – мають іонну провідність і тому на їх межі не відбувається власне електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться тут до обміну іонами між мембраною і розчином. Міжфазну межу перетинають тільки іони, заряд яких при цьому не змінюється. При відповідному доборі складу і структури мембрани потенціал на міжфазній межі залежатиме від активності лише одного якогось виду іонів. Отже, таким електродам властива селективність, і це дає змогу вимірювати активність окремих іонів.

Мембрани іоноселективних електродів можуть бути твердими й рідкими. Твердими мембранами є скляні, кристалічні і гетерогенні. До рідких мембран належать незмішувані з водою органічні розчинники з низькою діелектричною сталою (хлорбензол, толуол та ін.)

7.7.1 Скляні електроди. Скляні електроди, оборотні щодо іонів водню, були першими іоноселективними електродами. У склі певною рухливістю характеризуються лише низькозарядні катіони, насамперед іони лужних металів, а силікати, алюмосилікати або інші оксиди утворюють практично нерухому сітку.

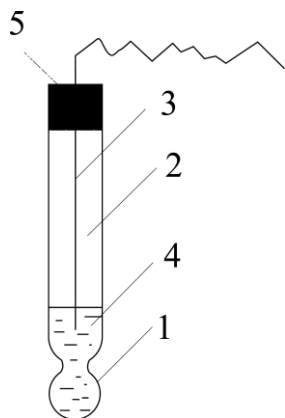


Рис.7.2. Скляний електрод: 1 – кулька зі спеціального скла; 2 – хлорид срібла; 3 – срібний дріт; 4 – розчин HCl 0,1 моль/дм³

Розглянемо скляний електрод, оборотний по відношенню до іонів гідрогену. Електродна реакція такого електрода зводиться до обміну іонами гідрогену між двома фазами – розчином і склом:



Оскільки заряд іони гідрогену дорівнює +1, то в рівнянні для потенціалу скляного електроду $z = 1$:

$$E_s = E_s^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_s^+}} . \quad (7.43)$$

Проте фактично в реакцію обміну залучаються також іони лужного металу, що входить до складу скла:



Даному рівнянню відповідає константа обміну $K_{\text{обм}}$:

$$K_{\text{обм}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{M}_s^+}}{a_{\text{H}_s^+} \cdot a_{\text{M}^+}} . \quad (7.45)$$

Припустивши, що в склі даного сорту сума активностей іонів металу і водню стала й дорівнює активності іонів металу і вихідному склі

$$a_{\text{H}_s^+} + a_{\text{M}_s^+} = a$$

і, вирішивши дане рівняння відносно $\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_s^+}}$, отримаємо

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H_s^+}} = \frac{a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}}{a} \quad (7.46)$$

Підставимо отримане співвідношення у рівняння для скляного електрода:

$$E_S = E_S^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}}{a} \quad (7.47)$$

Включивши константу $\frac{RT}{F} \ln a$ в значення стандартного потенціалу, отримаємо

$$E_S = E_S^0' + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + K_{обм} \cdot a_{M^+}) \quad (7.48)$$

Таким чином, потенціал скляного електрода визначається в загальному випадку активностями іонів H^+ і лужного металу M^+ .

При $a_{H^+} \gg K_{обм} \cdot a_{M^+}$, що справедливо для кислих розчинів, нейтральних і слабколужних розчинів, рівняння спрощується до:

$$E_S = E_S^0' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_S^0' - b_0 \text{pH}, \quad (7.49)$$

тобто в таких розчинах потенціал скляного електрода залежить тільки від активності іонів водню.

Якщо $a_{H^+} \ll K_{обм} \cdot a_{M^+}$, тобто в лужній області, рівняння також спрощується й набуває вигляду:

$$E_S = E_S^0'' + b_0 \lg a_{M^+}, \quad (7.50)$$

де до величини $E_S^{0''}$ входить доданок, що містить константу обміну $\frac{RT}{F} \lg K_{\text{обм}}$.

З останнього рівняння випливає, що в лужних розчинах потенціал скляного електрода залежить від активності катіона лугу i , отже, його можна використовувати як індикаторний електрод для визначення іонів відповідного лужного металу.

Якщо джерелом катіонів є тільки розчин лугу, то $a_{M^+} = a_{OH^-}$, а оскільки $a_{H^+} a_{OH^-} = K_w$, то для лужної області розчинів можна написати:

$$E_S = E_S^{0''} - b_0 \lg a_{H^+} = E_S^{0''} + b_0 \lg \text{pH}, \quad (7.51)$$

звідки випливає, що в кислих і лужних розчинах потенціал скляного електрода є функцією активності іонів водню (рис.7.3).

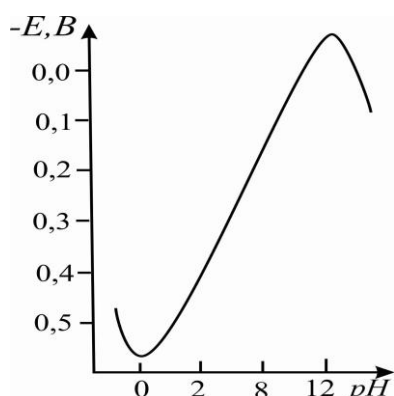


Рис. 7.3. Залежність потенціалу скляного електрода від рН розчину

Кожній області рН відповідає при цьому своє значення стандартного потенціалу E_S^0 скляного електрода, а нахили прямих $E^0 - \text{pH}$ у кислій і лужній областях однакові за величиною, але протилежні за знаком. Залежність потенціалу скляного електрода від рН описується кривою з максимумом, положення якого залежить від сорту скла, і визначається його константою обміну.

7.8 Практичне заняття за темою «Класифікація електродів»

Відповідності до варіанта завдання для кожного з електродів визначити його тип, написати струмоутворюючу реакцію, рівняння для рівноважного потенціалу та розрахувати його значення.

Таблиця 7.1 – Вихідні дані для виконання завдання

Схематичний запис електроду	Стандартний потенціал $E_0, \text{В}$	Активності потенціалвизначальних іонів, моль/дм ³	Температура $t, ^\circ \text{C}$	Контрольне число $E_p, \text{В}$
1	2	3	4	5
Варіант 1				
$\text{CN}^- \text{AgCN} \text{Ag}$	-0,017	0,74 (CN^-)	21	-0,0093
$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- \text{Pt}$	-0,93	0,15 (SO_4^{2-}), 0,17(SO_3^{2-}), 0,3(OH^-)	29	-0,8994
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	0,337	0,35 (Cu^{2+})	22	0,3236
$\text{OH}^- \text{HgO} \text{Hg}$	0,098	0,1(OH^-)	23	0,1567
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	-1,18	1,33(Mn^{2+})	27	-1,1763
$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} \text{Pt}$	-0,255	0,4(V^{3+}), 0,7(V^{2+})	24	-0,2693
Варіант 2				
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	-0,25	0,43 (Ni^{2+})	36	-0,2612
$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	0,01	0,75 (NO_3^-), 0,25(NO_2^-), 0,3(OH^-)	17	0,0538
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	-0,76	1,25 (Zn^{2+})	28	-0,7571
$\text{OH}^- \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Fe}$	-0,877	1,15(OH^-)	69	-0,8811
$\text{Br}^- \text{AgBr} \text{Ag}$	0,071	0,92(Br^-)	19	0,0689
$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} \text{Pt}$	-0,255	0,24(U^{4+}), 0,32(U^{3+})	12	-0,614

Продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5
Варіант 3				
$\Gamma \text{AgJ} \text{Ag}$	-0,152	0,16 (J^-)	29	-0,1043
$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- \text{Pt}$	0,36	0,54(ClO_4^-), 0,86(ClO_3^-), 0,1(OH^-)	22	-0,8994
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	-0,277	0,64 (Co^{2+})	44	-0,283
$\text{Cl}^- \text{CuCl} \text{Cu}$	0,137	0,19(Cl^-)	22	0,1792
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	-0,744	0,52(Cr^{3+})	52	-0,7501
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Pt}$	0,36	0,1 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$), 0,45($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)	41	0,3193
Варіант 4				
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \text{Pt}$	1,61	0,8(Ce^{4+}), 0,1(Ce^{3+})	16	1,6618
$\text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4 \text{Pb}$	-0,359	0,2 (SO_4^{2-})	38	-0,3374
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	-0,44	0,37 (Fe^{2+})	35	-0,4531
$\text{S}^{2-} \text{Cu}_2\text{S} \text{Cu}$	-0,89	0,67(S^{2-})	27	-0,8848
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	-0,403	0,15(Cd^{2+})	41	-0,4286
$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{H}^+ \text{Pt}$	1,19	0,54(ClO_4^-), 0,86(ClO_3^-), 0,25(H^+)	31	1,1476
Варіант 5				
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	-0,136	0,21 (Sn^{2+})	15	-0,1553
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	1,33	0,13 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), 0,27 (Cr^{3+}), 0,27(H^+)	33	-0,8994
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	0,854	1,13 (Hg^{2+})	33	0,8556
$\text{OH}^- \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	-0,72	0,54(OH^-)	18	-0,7045
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{Pt}$	0,153	0,3(Cu^{2+}); 0,6(Cu^+)	27	0,1332
$\text{OH}^- \text{AgO} \text{Ag}$	-0,345	1,5(OH^-)	36	0,3342

Закінчення табл. 7.1

1	2	3	4	5
Варіант 6				
$\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	0,615	0,15 (SO_4^{2-})	11	0,6382
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+ \text{Pt}$	1,25	0,37 (Tl^{3+}), 0,16 (Tl^+)	28	1,2609
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	-0,036	0,16 (Fe^{3+})	24	-0,0516
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$	0,268	0,76 (Cl^-)	24	0,275
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	0,799	0,61 (Ag^+)	31	0,786
$\text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	1,455	0,13 (Pb^{2+}), 0,57 (H^+)	35	1,45 22
Варіант 7				
$\text{Cl}^- \text{AgCl} \text{Ag}$	-0,017	0,75 (Cl^-)	31	0,2295
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	0,15	0,15 (Sn^{4+}); 0,8 (Sn^{2+})	47	0,1269
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	0,521	0,85 (Cu^+)	26	0,5165
$\text{CrO}_4^{2-} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{Ag}$	0,464	1,1 (CrO_4^{2-})	48	0,4626
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{OH}^- \text{Pt}$	0,588	0,72 (MnO_4^-) 0,24 (OH^-)	26	0,6573
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	-0,255	1,13 (Hg^{2+})	33	0,8556

Контрольні запитання

1. Принцип класифікації електродів.
2. Електроди першого роду, металеві. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.
3. Електроди першого роду, металоїдні. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.

4. Електроди другого роду. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Навести приклади.
5. Хлоридсрібний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
6. Каломельний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
7. Ртутно-сульфатний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
8. Ртутно-оксидний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
9. Сурм'яний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
10. Чому електроди другого роду застосовуються як електроди порівняння. Принцип вибору електрода порівняння.
11. Газові електроди. Визначення. Роль інертного металу у складі електродів.
12. Газові електроди. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
13. Кисневий газовий електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу.
14. Хлорний газовий електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
15. Амальгамні електроди. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
16. Чим відрізняються амальгамні електроди від металевих електродів першого роду?
17. Окиснювально-відновні або редоксі-електроди. Визначення простих і складних редоксі-електродів.
18. Приклади простих редоксі-електродів. Струмоутворюючі реакції, рівняння для рівноважного потенціалу.

19. Правило Лютера для розрахунку стандартного потенціалу будь-якого з трьох електродів при відомих стандартних потенціалах двох інших електродів.
20. Приклади складних редоксі-електродів. Написати струмоутворюючі реакції, рівняння для рівноважного потенціалу.
21. Хінгідронний електрод. Схематичний запис, струмоутворююча реакція, рівняння для рівноважного потенціалу. Область застосування.
22. Іоноселективні електроди. Чим ці електроди принципово відрізняються від інших типів електродів.
23. Складний електрод. Вивід рівняння для рівноважного потенціалу складного електрода в кислому і лужному середовищі.
24. Електроди для вимірювання рН розчинів: сурм'яний; хінгідронний, складний.

Розділ 8

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ

8.1 Принципи класифікації електрохімічних систем

Розрізняють три основних типи електрохімічних систем, які часто називають електрохімічними колами.

Системи першого типу складаються з двох хімічно однакових електродів, на яких відбувається одна й та сама електродна реакція. ЕРС таких електродів дорівнювала б нулю, якби фізичні властивості обох електродів, а отже, і їх стандартні потенціали були однаковими. Якщо ж внаслідок відмінності фізичних властивостей електродів їхні стандартні потенціали не збігаються, то ЕРС системи відрізнятиметься від нуля. Електрохімічні системи, в яких електроди відрізняються тільки фізичними властивостями, називаються **фізичними колами**.

У колах другого типу є два електроди, що збігаються за своїми фізичними властивостями, якісним хімічним складом і природою електродної реакції, але відрізняються лише тим, що активність одного (або кількох) з учасників реакцій на кожному з електродів неоднакова. Такі електрохімічні системи називаються **концентраційними колами**.

До третього типу електрохімічних систем належать кола, в яких два електроди, що їх утворюють, можуть відрізнятися і за хімічними, і за фізичними властивостями. Такі електрохімічні системи називаються **хімічними колами**.

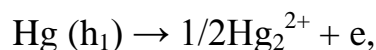
8.2 Фізичні кола

Гравітаційні кола. Гравітаційні кола складаються звичайно з двох рідких електродів різної висоти. Електроди занурені в розчин солі даного металу. Таке

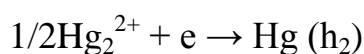
коло з ртутними електродами висотою h_1 і h_2 ($h_1 > h_2$), опущеними в розчин солі ртуті HgA , можна подати схемою (рис.8.1.):



Електрод більшої висоти (h_1) має підвищений запас вільної енергії порівняно з електродом менш високим (h_2), тому він розчиняється з утворенням іонів ртуті:



тоді як на правому електроді, з меншим запасом енергії, іони ртуті розряджаються й виділяється металева ртуть:



Отже, сумарний процес у гравітаційному колі полягає в перенесенні ртуті від високого електрода до низького:

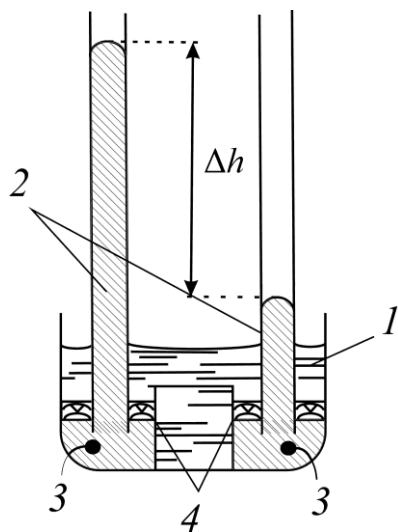
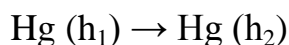


Рис.8.1. Схема гравітаційного електрохімічного кола:
1 – розчин солі ртуті; 2 – ртуть; 3 – струмівідводи;
4 – керамічні діафрагми

Цей процес триває доти, поки висоти електродів не стануть рівними. Таким чином, гравітаційні кола є електрохімічними системами, в яких потенціальна енергія, зумовлена різницею електродів за силою ваги, перетворюється в електричну енергію внаслідок електрохімічних реакцій, що в них відбуваються.

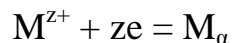
ЕРС гравітаційних кіл залежить від різниці висот і зменшується в міру її скорочення. ЕРС для даної системи розраховується за формулою $E = \frac{M \cdot g \cdot \Delta h}{zF}$.

Вона є дуже малою і становить для ртуті при різниці висот $\Delta h = 1\text{ м}$ усього близько $20 \cdot 10^{-6}$ В. Такі кола не мають практичного значення, але вони цікаві тим, що свідчать про можливість генерування електричної енергії в системах з хімічно однаковими електродами.

Алотропічні кола. В алотропічних колах електродами є дві модифікації одного й того самого металу (M_α і M_β), зануреного в розчин (або розплав) його іонопровідної сполуки. При даній температурі тільки одна з модифікацій вибраного металу стійка, а друга перебуває в метастабільному стані. Електрод, виготовлений з металу в метастабільному стані (хай це буде M_β), повинен мати підвищений запас вільної енергії. Він відіграє роль негативного електрода елемента й посиляє іони металу у розчин:



На електроді, виготовленому із стійкої α -модифікації, відбувається розряд іонів металу з розчину:



Отже, загальна реакція в алотропічному колі $M_\beta|MA|M_\alpha$ полягає в переносі металу від метастабільної модифікації до стійкої $M_\beta \rightarrow M_\alpha$, тобто в електрохімічному перетворенні нестійкої модифікації в стійку. Алотропічні кола за певних умов можна використовувати для встановлення температури алотропічного перетворення. Якщо підвищити температуру до значення, при якому α -модифікація переходить у β -модифікацію, то обидва електроди опиняться в одній і тій самій модифікації й ЕРС системи дорівнюватиме нулю.

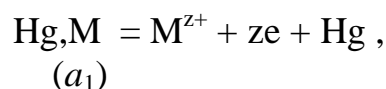
8.3 Концентраційні кола

Концентраційні кола першого роду. Розрізняють концентраційні кола першого і другого роду. До концентраційних кіл першого роду відносять системи, що складаються з двох електродів, які однакові за своєю природою, але відрізняються за кількісним складом. Обидва електроди занурені в один і той самий розчин. Прикладом концентраційних кіл першого роду є *амальгамні*

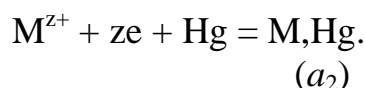
кола, в яких відмінність між електродами зводиться лише до неоднакової активності металу, розчиненому в амальгамі:



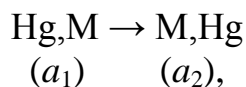
Якщо $a_1 > a_2$, то на лівому електроді метал розчиняється і переходить у розчин:



а на правому електроді відбувається та сама реакція, але у зворотному напрямі:



Сумарний процес зводиться до переносу металу від концентрованої амальгами до розбавленої :

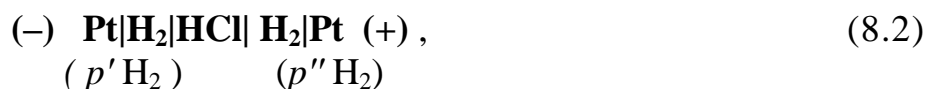


і ЕРС такої системи дорівнює:

$$E = b_0 \lg \frac{a_1}{a_2}. \tag{8.1}$$

Перенос відбувається доти, поки зберігається відмінність у активностях амальгам, використаних як електроди.

Другим прикладом концентраційних кіл першого роду є *газові кола*, складені з двох однакових газових електродів, що різняться лише тиском газу. Розглянемо електрохімічну систему, складену з двох водневих електродів, занурених у розчин хлоридної кислоти:



де $p' \text{H}_2 > p'' \text{H}_2$

ЕРС водневого кола визначається рівнянням

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p' \text{H}_2}{p'' \text{H}_2} \quad (8.3)$$

При такому написанні кола на лівому електроді спостерігається іонізація водневого газу, а на правому – розряд іонів гідрогену і перехід утворюваного водню в газову фазу. Позитивна електрика рухається тут по внутрішньому колу зліва направо і, згідно з Міжнародною конвенцією, ЕРС буде додатною величиною.

ЕРС *хлорного газового кола* :



визначається рівнянням

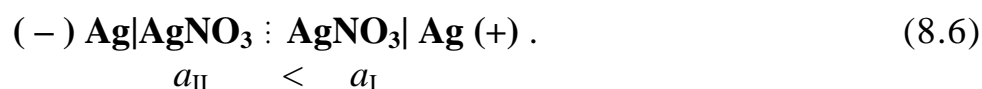
$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p' \text{Cl}_2}{p'' \text{Cl}_2} \quad (8.5)$$

Якщо $p' \text{Cl}_2 > p'' \text{Cl}_2$, то на лівому електроді відбувається іонізація хлору з утворенням негативно заряджених іонів хлору, а на правому – їх розряд з подальшим переходом молекул хлору у газову фазу. Позитивна електрика тече тут по внутрішньому колу справа наліво, і, за Міжнародною конвенцією, ЕРС системи повинна бути від'ємною величиною. З рівняння для рівноважного потенціалу випливає, що для газів типа водню і хлору з $z = 2$ ЕРС газового кола

при відношенні тисків $\frac{p'}{p''} = 10$ при 25 °С становить близько 0,030 В. Для кисневого газового кола ($z = 4$) за тих самих умов ЕРС дорівнює 0,015 В.

Концентраційні кола другого роду. Концентраційні кола другого роду складаються з двох однакових електродів, занурених у розчини одного й того самого електроліту різної активності. Залежно від того, відносно яких іонів електроліту електроди оборотні, концентраційні кола другого роду поділяються на катіонні і аніонні.

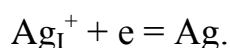
Прикладом *концентраційного кола другого роду катіонного* є коло, що складається з двох срібних електродів першого роду, занурених у розчини нітрату срібла різної активності:



На лівому електроді відбувається іонізація срібла за реакцією:



а на правому – зворотна реакція відновлення іонів срібла із розчину до металу:



Сумарна реакція зводиться до переносу іонів срібла з правого електроліту в лівий, тобто $\text{Ag}_{\text{II}}^{+} \rightarrow \text{Ag}_{\text{I}}^{+}$. Характерним для концентраційних кіл другого роду є виникнення на межі двох розчинів електроліту дифузійного потенціалу, який розраховується за формулою Гендерсона:

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_0^{\delta.p.} - \lambda_0^{m.p.}}{\lambda_0^{\delta.p.} + \lambda_0^{m.p.}}, \quad (8.7)$$

де $\lambda_0^{\delta.p.}$ і $\lambda_0^{m.p.}$ – еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні більш рухомого і менш рухомого іонів відповідно.

Враховується значення дифузійного потенціалу таким чином: якщо дифузійний потенціал включається в коло послідовно, то його значення додають до різниці потенціалів між електродами, а при паралельному включенні воно віднімається. Для кола, що розглядається, значення дифузійного потенціалу треба додати, оскільки заряди на всіх межах кола є послідовними:

лівий електрод-розчин 1 $-|+$; на межі між розчином 1 і розчином 2 $-|+$; розчин 2-правий електрод $-|+$. Розподіл зарядів на межі двох розчинів зумовлений більшою рухливістю іону NO_3^- (λ_0^-).

Виходячи з наведеного, ЕРС даного кола розраховується так:

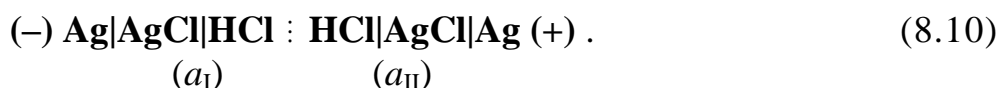
$$E = E_{II} - E_{I} + \varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_0^- - \lambda_0^+}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-}. \quad (8.8)$$

Після проведення перетворень отримаємо рівняння для ЕРС концентраційного кола другого роду катіонного:

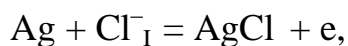
$$E = 2n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_I}{a_{II}}, \quad (8.9)$$

де n_a – число переносу аніонів.

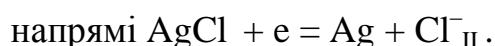
До концентраційних кіл другого роду аніонних належать системи, що складається з двох електродів другого роду, наприклад:



Нехай $a_I > a_{II}$, тоді на лівому електроді відбувається реакція



а на правому електроді відбувається та ж сама реакція, але у зворотному



Сумарна електрохімічна реакція зводиться до $\text{Cl}^-_{\text{I}} \rightarrow \text{Cl}^-_{\text{II}}$.

Отже, джерелом електричної енергії в цьому концентраційному колі є перенос Cl^- -іонів (точніше хлориду водню) від більш концентрованого розчину до менш концентрованого. На межі двох розчинів хлориду водню виникає дифузійний потенціал, який треба враховувати. Для даного кола значення дифузійного потенціалу, як і у попередньому прикладі, також треба додати, через те, що заряди на всіх межах кола є послідовними: лівий електрод-розчин 1 $-|+$; на межі між розчинами $-|+$; розчин 2-правий електрод $-|+$. Більш рухливим іоном в даному колі є гідроген-іон (λ_0^+).

Таким чином, вираз для ЕРС аніонного концентраційного кола має вигляд $E = E_{\text{II}} - E_{\text{I}} + \phi_d$:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{I}}}{a_{\text{II}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_0^- - \lambda_0^+}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-}, \quad (8.11)$$

або

$$E_{\text{конц}} = 2n_k \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{I}}}{a_{\text{II}}}. \quad (8.12)$$

Оскільки концентраційні кола як першого, так і другого роду складаються з двох однакових електродів, увімкнутих назустріч один одному ($E_1^0 = E_2^0$), то $E_0 = E_1^0 - E_2^0 = 0$. З рівнянь для ЕРС концентраційних кіл другого роду випливає, що вимірявши ЕРС кола з переносом при різних концентраціях електроліту, можна знайти числа переносу іонів, що його утворюють.

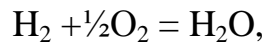
Для концентраційних кіл загальне термодинамічне рівняння, яке визначає ЕРС оборотних електрохімічних систем, спрощується. З нього вилучається величина стандартної ЕРС й залишається доданок, який характеризує вплив концентрації учасників електрохімічної реакції на ЕРС.

8.4 Хімічні кола

Хімічні кола прийнято поділяти на прості й складні. У простих хімічних колах один з електродів оборотний щодо катіонів електроліту, а другий – щодо аніонів цього ж електроліту. У складних колах ця умова не дотримується.

Прості хімічні кола. Прикладом простого хімічного кола є *воднево-кисневий* або *паливний елемент*: $(-) \text{M} | \text{H}_2 | \text{H}_2\text{O} | \text{O}_2 | \text{M} (+)$.

Джерелом електричної енергії є хімічна енергія реакції між воднем і киснем з утворенням води:



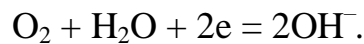
яка дає вираз для ЕРС воднево-кисневого елемента:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (8.13)$$

До цього рішення можна прийти, розглянувши окремі електродні реакції. На лівому електроді відбувається реакція іонізації водню:



а на правому – реакція іонізації кисню з утворенням гідроксильних іонів:



Сума електродних реакцій дає загальну реакцію в хімічному колі:



звідки ЕРС даного кола дорівнює:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2}. \quad (8.14)$$

Це рівняння можна перетворити, поклавши $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ і врахувавши, що $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w$. Перетворення приводить до виразу:

$$E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (8.15)$$

який збігається з рівнянням (8.13), коли $E = E_0' - \frac{RT}{F} \ln K_w$.

При 25 °C

$$E_0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w = 0,00 + 0,401 - 0,00592 \lg 10^{-14}. \quad (8.16)$$

Звідси $E_0 = 0,00 + 0,401 + 0,829 = 1,230 \text{ В}$,

$$E = 1,230 + 0,031 \lg p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (8.17)$$

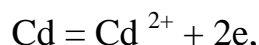
З рівняння (8.17) випливає, що ЕРС воднево-кисневого елемента залежить від парціальних тисків водню і кисню, збільшуючись з їх зростанням за логарифмічним законом. Вона не залежить від рН середовища і повинна бути однією й тією самою в чистій воді і в розчинах лугу або кислоти. Оскільки електропровідність чистої води дуже низька, то на практиці застосовують розчини лугу, найчастіше розчин КОН.

Другим прикладом простих хімічних кіл може бути **стандартний елемент Вестона**:

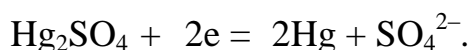


ЕРС елемента Вестона характеризується великою сталістю в часі і малим температурним коефіцієнтом.

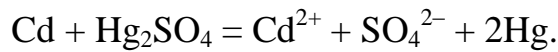
У даному колі лівий електрод оборотний відносно іонів кадмію:



а правий – щодо сульфат-іонів:



Загальну реакцію, що відбувається в елементі, можна записати у вигляді:



Звідси випливає, що при врахуванні сталості твердих речовин ЕРС елемента Вестона описується рівнянням

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}_2} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm\text{CdSO}_4}. \quad (8.18)$$

Отже, ЕРС елемента Вестона визначається активністю розчину сульфату кадмію. Елемент Вестона з насиченим розчином сульфату кадмію використовують як стандартний елемент при вимірюванні ЕРС досліджуваних систем компенсаційним методом. Амальгамний електрод у такому елементі містить 12,5% кадмію. ЕРС насиченого елемента Вестона знаходять за рівнянням:

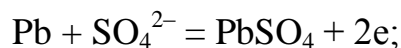
$$E_t = 1,0183 - 4,0 \cdot 10^{-5}(t - 20). \quad (8.19)$$

Третім прикладом простих хімічних кіл може бути *свинцевий*, або *кислотний акумулятор*:

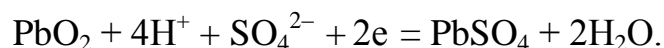


Дане коло складається з двох електродів другого роду: свинцево-сульфатного, оборотного щодо сульфат-іонів, і свинцево-діоксидного, оборотного щодо гідроксильних іонів (отже, будь-який металоксидний електрод), і щодо іонів гідрогену. Струмоутворюючі реакції в цьому колі такі:

- на свинцево-сульфатному електроді:



- на свинцево-діоксидному електроді:



Звідси ЕРС кола:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (8.20)$$

Оскільки $a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, де $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – загальна активність H_2SO_4 , то рівняння для ЕРС свинцевого акумулятора можна записати як

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.21)$$

або при 25 °С:

$$E = 2,04 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8.22)$$

У свинцевих акумуляторах застосовуються концентровані розчини сульфатної кислоти, тому активність води $a_{\text{H}_2\text{O}}$ тут не буде сталою і її не можна включати до величини E_0 .

При розряді обидва електроди переходять у сульфат свинцю. Коли вони стануть однаковими за своїм хімічним складом, тобто перетворяться в електроди другого роду (свинцево-сульфатні $\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}$), ЕРС кола спадає практично до нуля. Продукт електродних реакцій – твердий сульфат свинцю – має здатність утримуватися на поверхні електродів. Тому при проходженні струму у зворотному напрямі (якщо підключено джерело постійного струму) реакції перебігають справа наліво, в бік регенерації вихідних струмоутворюючих речовин (металевого свинцю й діоксиду свинцю). Після регенерації електрохімічне коло знову може стати джерелом електричної енергії, тобто працювати як електрохімічний акумулятор електричної енергії. Такі цикли розрядження й зарядження можуть повторюватися багато разів, і

після кожного нового зарядження відновлюється вихідний стан системи. Тому акумулятори називають вторинними елементами на відміну від первинних (наприклад, елемент Вестона), в яких можливе лише одноразове використання енергії хімічних реакцій, що в них відбуваються.

Складні хімічні кола. Прикладом складних хімічних кіл є *первинний елемент Даніеля – Якобі*, який схематично можна подати у вигляді кола:



в якому відбувається реакція

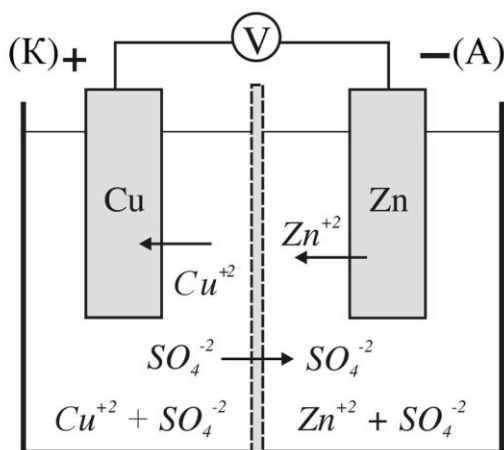
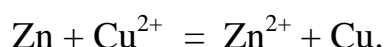


Рис. 8.2 Схема елемента Якобі-Даніеля

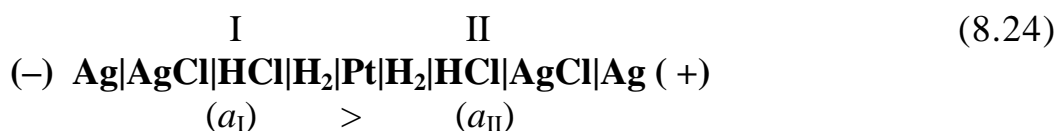
Лівий електрод – цинковий електрод першого роду – є негативним полюсом елемента, він оборотний щодо іонів цинку. Правий – мідний електрод першого роду – є позитивним полюсом елемента, він оборотний щодо іонів міді. Таким чином, ЕРС елемента Даніеля – Якобі залежить від активностей іонів міді і цинку:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (8.23)$$

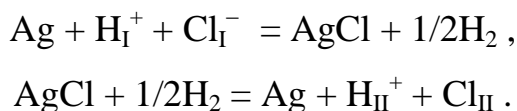
У цьому елементі є межа між двома розчинами, на якій виникає дифузійний потенціал, тому рівняння хімічної реакції та ЕРС елемента Якобі –

Данієля насправді складніші від наведених вище. Проте, оскільки рухливості іонів міді й цинку не дуже відрізняються одна від одної, а концентрації сульфату міді й цинку близькі між собою, дифузійний потенціал не відіграє істотної ролі.

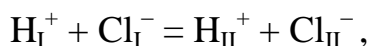
Здвоєні хімічні кола. У складних хімічних колах два простих хімічних кола, що різняться лише активністю електроліту, мають один спільний електрод і таким чином через провідник першого роду сполучені в єдине коло. Наприклад, прості кола з хлоридсрібним і водневим електродами можна перетворити в здвоєне коло зі спільним водневим електродом:



У кожній з двох ячеек відбувається одна й та сама реакція, але в протилежних напрямках, причому в першій ячейці реакція йде зліва направо, а в другій – справа наліво:



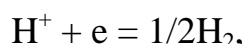
Сумарний процес еквівалентний переносу 1 моля іонів гідрогену і 1 молю іонів хлору з першої ячейки в другу:



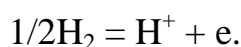
хоча фактично перенос у цій системі через відсутність безпосередньої межі поділу між розчинами HCl виключений. Тому здвоєні хімічні кола часто називають колами без переносу. На основі рівняння сумарної реакції ЕРС системи буде:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_I} \cdot a_{\text{Cl}_I}}{a_{\text{H}_{II}} \cdot a_{\text{Cl}_{II}}}, \quad (8.25)$$

причому стандартна ЕРС E_0 дорівнює нулю, оскільки в обох ячейках відбувається одна й та сама реакція, але в протилежних напрямках. У зв'язку з цим на одному боці водневого електрода (спільного для обох ячеек) відбувається катодний процес:



а на другому – анодний:



Такі електроди називають біполярними й широко використовують у електрохімічній промисловості.

Якщо замінити активності окремих іонів на середню активність кислоти, то рівняння для здвоєного кола набуває вигляду:

$$E_{\text{здв}} = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm\text{HCl}_I}}{a_{\pm\text{HCl}_{II}}} \quad (8.26)$$

Таким чином, і за характером процесу, і за формою рівняння для ЕРС, здвоєне хімічне коло нагадує концентраційне коло другого роду. Зіставлення рівнянь для $E_{\text{здв}}$ здвоєного хімічного кола (8.26) і для $E_{\text{конц}}$ концентраційного кола другого роду (8.12) з однаковими електролітами дає змогу визначити число переносу катіону n_k :

$$n_k = \frac{E_{\text{здв}}}{E_{\text{конц}}}, \quad (8.27)$$

оскільки рівняння для концентраційного кола на відміну від рівняння для здвоєного кола містить передлогарифмічний множник, що включає в себе число переносу катіона.

8.9 Практичне заняття за темою «Електрохімічні системи»

До варіанта завдання входять два електроди. Визначити тип кожного з електродів, написати струмоутворюючу реакцію, рівняння для рівноважного потенціалу та розрахувати його значення. З цих електродів скласти електрохімічну систему (коло), визначити її тип, написати електродні реакції та загальну реакцію, що перебігає в електрохімічній системі. Розрахувати рівноважну ЕРС. Температура стандартна – 298 К.

Вихідні дані для розрахунків наведені в табл.8.2.

Таблиця 8.2 – Вихідні дані для виконання завдання

Схематичний запис електроду	Стандартний потенціал E_0 , В	Активності потенціал-визначальних іонів, моль/дм ³	λ_0^+ , см·см ² /моль ⁻¹	λ_0^- , см·см ² /моль ⁻¹
1	2	3	4	5
Варіант 1				
KJ ⁻ AgJ Ag	-0,152	0,01(KJ ⁻)	-	-
KJ ⁻ Cu Cu	-0,185	0,01(KJ ⁻)	-	-
Варіант 2				
Cu ²⁺ Cu	0,337	0,01 (Cu ²⁺)	-	-
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	0,153	0,01(Cu ²⁺),0,1(Cu ⁺)	-	-
Варіант 3				
OH ⁻ Ni(OH) ₂ Ni	-0,72	0,001(OH ⁻)	-	-
Ni ²⁺ Ni	-0,25	0,01(Ni ²⁺)	-	-
Варіант 4				
Cr ³⁺ Cr	-0,744	0,01 (Cr ³⁺)	-	-
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ ,H ⁺ Pt	1,33	0,01 (Cr ₂ O ₇ ²⁻),01(Cr ³⁺), 1(H ⁺)	-	-

Продовження табл. 8.2

1	2	3	4	5
Варіант 5				
Zn ²⁺ Zn	-0,76	0,1 (Zn ²⁺)	-	-
Cu ²⁺ Cu	0,337	0,1 (Cu ²⁺)	-	-
Варіант 6				
Br ⁻ AgBr Ag	0,071	0,01(Br ⁻)	-	-
Br ⁻ Br ₂	1,065	0,01(Br ⁻)	-	-
Варіант 7				
OH ⁻ Ni(OH) ₂ Ni	-0,72	0,1 (OH ⁻)	-	-
ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , OH ⁻ Pt	0,36	0,1(ClO ₄ ⁻), 0,001(ClO ₃ ⁻), 0,01(OH ⁻)	-	-
Варіант 8				
Na ₂ S PbS Pb	-0,93	0,0001 (Na ₂ S)	50,1	53,5
Na ₂ S PbS Pb	-0,93	0,01(Na ₂ S)	50,1	53,5
Варіант 9				
V ³⁺ , V ²⁺ Pt	-0,255	0,1 (V ³⁺), 0,01(V ²⁺)	-	-
CrO ₄ ²⁻ Ag ₂ CrO ₄ Ag	0,477	0,01 (CrO ₄ ²⁻)	-	-
Варіант 10				
S ²⁻ Cu ₂ S Cu	-0,89	0,01(S ²⁻)	-	-
AuCl ₃ Au	+1,498	0,01(Au ³⁺)	-	-
Варіант 11				
Na ₂ SO ₄ PbSO ₄ Pb	-0,389	0,001 (Na ₂ SO ₄)	50,1	80
Na ₂ SO ₄ PbSO ₄ Pb	-0,389	0,1 (Na ₂ SO ₄)	50,1	80
Варіант 12				
CrCl ₂ Cr	-0,913	0,01 (CrCl ₂)	-	-
CrCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,27	0,01 (CrCl ₂)	-	-
Варіант 13				
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	0,153	0,1(Cu ²⁺), 0,01(Cu ⁺)	-	-
OH ⁻ AgO Ag	-0,345	0,1(OH ⁻)	-	-

Закінчення табл. 8.2

1	2	3	4	5
Варіант 14				
$\text{SO}_4^{2-} \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg}$	0,615	0,1 (SO_4^{2-})	–	–
$\text{FeSO}_4 \text{Fe}$	–0,44	0,1 (FeSO_4^{2-})	–	–
Варіант 15				
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \text{Cd}$	–0,403	0,1 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)	54	71,46
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \text{Cd}$	–0,403	0,1 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)	54	71,46
Варіант 16				
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbSO}_4 \text{Pb}$	–0,389	0,1(H_2SO_4)	–	–
$\text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+ \text{Pt}$	1,455	0,1 (Pb^{2+}), 0,1(H^+)	–	–
Варіант 17				
$\text{KOH} \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	–0,72	0,001(KOH)	–	–
$\text{NiSO}_4 \text{Ni}$	–0,25	0,01(Ni^{2+})	–	–
Варіант 18				
$\text{KCl} \text{CuCl} \text{Cu}$	0,137	0,01 (KCl)	–	–
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	0,521	0,01(Cu^+)	–	–
Варіант 19				
$\text{KOH} \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	–0,72	0,001(KOH)	73,5	198,3
$\text{KOH} \text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	–0,72	0,1(KOH)	73,5	198,3
Варіант 20				
$\text{KJ} \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	–0,365	0,01(KJ)	73,5	76,8
$\text{KJ} \text{PbJ}_2 \text{Pb}$	–0,365	0,1(KJ)	73,5	76,8
Варіант 21				
$\text{KCl} \text{Cl}_2 \text{Pt}$	1,36	0,01(KCl), 1атм(Cl_2)	–	–
$\text{KCl} \text{CuCl} \text{Cu}$	0,137	0,01(KCl)	–	–

Контрольні запитання

1. Класифікація електрохімічних систем.
2. Фізичні кола: гравітаційна і алотропічні. Навести приклади.
3. Концентраційні кола першого роду. Електродні реакції. Рівняння для ЕРС.
4. Концентраційні кола другого роду – катіонні. Навести приклад. Електродні реакції, рівняння для ЕРС.
5. Концентраційні кола другого роду – аніонні. Навести приклад. Електродні реакції, рівняння для ЕРС.
6. Прості хімічні кола. Воднево-кисневий елемент. Електродні реакції. Рівняння для ЕРС.
7. Прості хімічні кола. Елемент Вестона. Електродні реакції. Рівняння для ЕРС. Область застосування.
8. Прості хімічні кола. Свинцевий акумулятор. Електродні реакції. Рівняння для ЕРС.
9. Складні хімічні кола. Елемент Даніеля – Якобі. Електродні реакції, Рівняння для ЕРС.
10. Здвоєні хімічні кола. Навести приклад. Застосування здвоєних хімічних кол для визначення чисел переносу.

Розділ 9

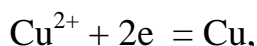
ХІМІЧНА ДІЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

9.1 Закони Фарадея. Електрохімічний еквівалент

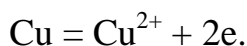
Розглянемо електрохімічну систему, яка складається з двох мідних електродів, занурених у розчин електроліту – сульфату міді.

При пропусканні електричного струму від зовнішнього джерела постійного струму на електродах перебігають такі реакції:

- на негативному електроді (катоді) відбувається відновлення іонів міді до металу за реакцією:



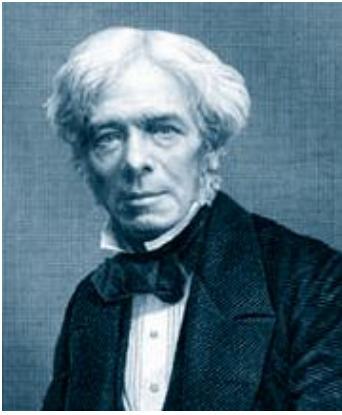
- на позитивному електроді (аноді) – окиснення металевої міді до іонного стану:



Процес відновлення речовини на катоді або окиснення на аноді внаслідок перебігу електродних реакцій називається електролізом.

Оскільки проходження електричного струму через електрохімічні системи пов'язане з хімічними перетвореннями, між кількістю електрики, що пропущена, і кількістю речовини, що прореагувала, повинна бути певна залежність. Цю залежність відкрив англійський вчений Майкл Фарадей у 1833–1834 рр. і відобразив у вигляді двох основних кількісних законів електрохімії. По суті, ним були введені терміни, які вживаються і дотепер: електроліз, електроліт, електрод, анод, катод, аніон, катіон.

Закони Фарадея є першими кількісними законами електрохімії. Згідно з **першим законом Фарадея** залежність між кількістю електрики, що пройшла через електрохімічну систему, і кількістю речовини, що прореагувала, є прямо пропорційною.



ФАРАДЕЙ, МАЙКЛ – Michael Faraday (1791–1867 рр.), англійський фізик-експериментатор і хімік. Член Лондонського королівського товариства (1824) та багатьох інших наукових організацій.

У 1833 році він сформулював закони електролізу, відомі також як «закони Фарадея».

Серед інших його відкриттів – електромагнітна індукція, перший трансформатор, хімічна дія струму, перша модель електродвигуна, дія магнітного поля на світло, діамagnetизм. Фарадей ввів у наукову термінологію терміни: іон, катод, анод, електроліт, діелектрик та інші.

Математично цей закон можна подати рівнянням:

$$\Delta m = k_e I \tau = kQ , \quad (9.1)$$

де Δm – маса речовини, що прореагувала, г; k_e – коефіцієнт пропорційності; τ – тривалість електролізу, с; Q – кількість електрики, що пройшла через електрохімічну систему і дорівнює добутку сили струму на час – $I \cdot \tau$. Кількість електрики вимірюється в А·с (або Кл), в технічній електрохімії – в А·год. Кількість електрики може також виражатися у фарадеях.

Якщо кількість пропущеної електрики незалежно від способу її вираження дорівнює 1, то $\Delta m = k_e$. Тобто за фізичною суттю коефіцієнт k_e являє собою кількість речовини, що прореагувала на електроді в результаті проходження одиниці електрики.

Коефіцієнт пропорційності k_e носить назву **електрохімічного еквівалента**. Оскільки за одиницю кількості електрики можна взяти різні величини (1 Кл = 1 А·с; 1F = 96500 А·с/моль, або 26,8 А·год./моль), то електрохімічний еквівалент має відповідну розмірність (мг/А·с, г/А·год., г/F).

На честь М. Фарадея одиниця кількості електрики, яка дорівнює добутку елементарного заряду e_0 ($e_0 = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл) і сталої Авогадро N_a ($N_a = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), названа **сталю Фарадея** – F ($1F = e \cdot N_a = 96484,93$ Кл·моль⁻¹, в розрахунках – 96500 Кл·моль⁻¹).

При проходженні 1F електрики на електроді реагує кількість речовини, яка дорівнює її молярній масі (молярному об'єму) еквівалента. Електрохімічний еквівалент розраховується як

$$k_e = \frac{A(M)}{zF}, \quad \text{або} \quad k_e = \frac{A_e(M_e)}{F}. \quad (9.2)$$

Для газів

$$k_e = \frac{V_{н.у.}}{zF}, \quad \text{або} \quad k_e = \frac{V_e}{F}, \quad (9.3)$$

де $A(M)$ або (A) – атомна маса металу, або (M) – молярна маса речовини; z – кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції; $A_e(M_e)$ – молярна маса еквівалента металу (речовини); $V_{н.у.}$ – об'єм молу газу при нормальних умовах; F – стала Фарадея, V_e – молярний об'єм еквівалента газу.

Другий закон Фарадея встановлює зв'язок між кількістю речовини, що прореагувала, та її природою і формулюється таким чином: *при сталій кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему, маси речовин, що прореагували, відносяться між собою як молярні маси (об'єми) їх еквівалентів:*

$$\frac{\Delta m_1}{M_{e1}} = \frac{\Delta m_2}{M_{e2}} = \frac{\Delta m_3}{M_{e3}} = \dots = \text{const}, \quad (9.4)$$

де $\Delta m_1, \Delta m_2, \Delta m_3$ – маси речовин, що прореагували. г; M_{e1}, M_{e2}, M_{e3} – відповідні маси (об'єми) їх еквівалентів.

Обидва закони Фарадея об'єднуються наступним: *при пропусканні через електрохімічну систему одного фарадея (1F) електрики на катоді*

відновлюється, а на аноді окиснюється кількість речовини, яка дорівнює молярній масі її еквівалента.

9.2 Вихід за струмом

Хоча закони Фарадея є найбільш загальними і точними законами електролізу, проте на практиці зазвичай електрохімічного перетворення зазнає менша кількість речовини, ніж розрахована за законом Фарадея. Таке явище пояснюється перебігом на електроді не однієї, а декількох реакцій, або наявністю хімічних реакцій, внаслідок яких змінюється кількість речовини, отриманої в результаті електролізу. Щоб урахувати вплив паралельних і вторинних реакцій було введено поняття **вихід за струмом ВС**. Вихід за струмом визначає, яку частину кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему, було витрачено на окрему парціальну електродну реакцію. Розраховують вихід за струмом або у долях одиниці:

$$BC = \frac{Q_i}{\sum Q_i}, \quad (9.5)$$

де ВС – вихід за струмом; Q_i – кількість електрики, витраченої на дану реакцію, Кл; $\sum Q_i$ – загальна кількість пропущеної електрики, Кл, або у відсотках:

$$BC = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \cdot 100 \% . \quad (9.6)$$

Вихід за струмом можна також виразити як відношення теоретично розрахованої кількості електрики ($Q_{\text{теор}}$) до практично витраченої ($Q_{\text{практ.}}$), тобто:

$$BC = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{практ}}} \cdot 100 \% . \quad (9.7)$$

Досить часто вихід за струмом визначають як відношення маси практично перетвореної речовини ($\Delta m_{\text{практ.}}$) до тієї, яка б мала теоретично прореагувати, якби весь струм витрачався тільки на дану реакцію ($\Delta m_{\text{теор}}$):

$$BC = \frac{\Delta_{\text{практ}}}{\Delta m_{\text{теор}}} \cdot 100\% . \quad (9.8)$$

Практичну зміну маси електрода ($\Delta m_{\text{практ}}$) знаходять як різницю ваги електрода до і після електролізу.

Таким чином, якщо з декількох можливих електродних процесів цільовим є лише один, то для підвищення ефективності електролізу необхідно створити такі умови, щоб вихід за струмом цієї реакції був якомога вищим.

Прикладами перебігу декількох реакцій є сумісне виділення на катоді металу і водню, відновлення на катоді іонів металу, що мають різні ступені окиснення, сумісне виділення на аноді кисню і хлору та ін.

9.3 Швидкість електрохімічних процесів

Швидкість електрохімічної реакції, як і швидкість хімічної реакції, визначається кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу:

$$V = \pm \frac{d(\Delta m)}{d\tau} . \quad (9.9)$$

Використовуючи перший закон Фарадея можна виразити Δm через кількість пропущеної електрики за формулою (9.1). Тоді,

$$V = \pm \frac{d(k_e \cdot I \cdot \tau)}{d\tau} = \pm k_e \cdot I , \quad (9.10)$$

або

$$V = \pm I(zF). \quad (9.11)$$

Таким чином, швидкість електрохімічної реакції пропорційна силі струму, що пропускається. Оскільки всі електрохімічні реакції здійснюються виключно на межі розділу фаз електрод/електроліт, то їх швидкість залежить також від площі поверхні електрода S . У зв'язку з цим швидкість електрохімічної реакції прийнято відносити до одиниці площі поверхні електрода. Це відношення називається густиною струму і позначається буквою j :

$$j = \frac{I}{S}. \quad (9.12)$$

Густина струму виражається в А/м^2 , А/дм^2 , А/см^2 . Враховуючи, що катод і анод можуть мати різні площі поверхні, розрізняють катодну (j_k) і анодну (j_a) густина струму:

$$j_k = \frac{I}{S_k} \text{ та } j_a = \frac{I}{S_a}, \quad (9.13)$$

де S_k і S_a – відповідно площа поверхні катода і анода.

Таким чином, *швидкість електрохімічної реакції визначається густиною струму j . Густина струму є однією з найбільш важливих характеристик електрохімічної кінетики.*

9.4 Методи визначення кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему

Для визначення кількості пропущеної електрики існують спеціальні прилади, які носять назву *кулонометри*. В кулонометрах використовуються тільки такі електрохімічні системи, в яких весь струм витрачається на одну електродну реакцію. Кулонометри використовують при визначенні виходів за

струмом і загальної кількості пропущеної електрики, а також в кулонометричному методі аналізу.

Існують три типи кулонометрів: *вагові, об'ємні і титраційні*.

У *вагових кулонометрах* кількість пропущеної електрики розраховується, виходячи зі збільшення ваги катода після електролізу (Δm). В об'ємних кулонометрах вихідними даними для розрахунку кількості пропущеної електрики служать об'єми продуктів електрохімічних реакцій. В титраційних кулонометрах кількість речовини, що прореагувала, розраховується за результатами титрування.

При визначенні катодних виходів за струмом *кулонометри включаються до електричної схеми послідовно з електролізером*, в якому проводяться дослідження.

До вагових кулонометрів належать *срібний і мідний*.

Срібний кулонометр складається з платинові чашки, яка служить катодом, срібного аноду, керамічної діафрагми і електроліту (розчину нітрату срібла AgNO_3 концентрацією 150–200 г/дм³).

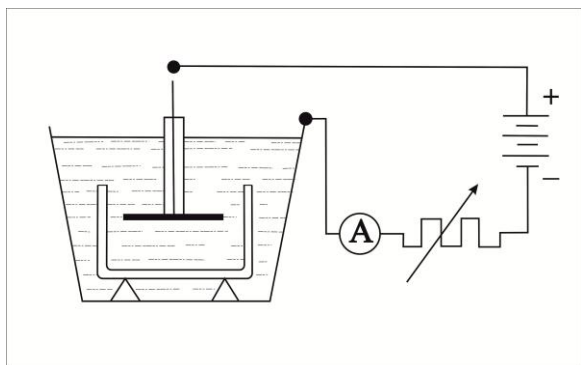
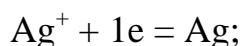


Рис.9.1. Срібний кулонометр

При пропусканні електричного струму на електродах перебігають наступні реакції на катоді:



на аноді:



В результаті електролізу на катоді (платиновій чашці) осаджуються кристали срібла. Для уникнення попадання в чашку крупинок срібла, які можуть утворюватись при розчиненні срібного аноду, його обов'язково поміщують в матерчатий чохол або відділяють керамічною діафрагмою. Катодну густину струму встановлюють на рівні 2 А/дм^2 , анодну – не більшу, ніж 20 А/дм^2 .

Платинову чашку зважують до електролізу і після. Знаходять приріст ваги Δm і розраховують кількість пропущеної електрики:

$$Q = \frac{\Delta m}{k_{\text{Ag}}} \quad (9.14)$$

Електрохімічний еквівалент срібла розраховують за формулою:

$$k_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{Ag}}}{F} = \frac{101,87}{26,8} = 4,025 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{год.}} \quad (9.15)$$

Срібний кулонометр є одним з найбільш точних, похибка не перевищує $0,005 \%$.

Менш точним, але простим і більш доступним є мідний кулонометр, тому він частіше використовується в лабораторних практикумах.

Мідний кулонометр складається з мідного катоду, який розміщується між двома мідними анодами в прямокутному електролізері.

В електролізер заливається електроліт такого складу (г/дм^3):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ – 150

H_2SO_4 – 50

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 50

Призначення компонентів електроліту: сульфат міді – основний компонент, поставляє у розчин іони Cu^{2+} , сульфатна кислота запобігає гідролізу

сульфату міді та підвищує електропровідність розчину, етанол покращує структуру катодного осаду.

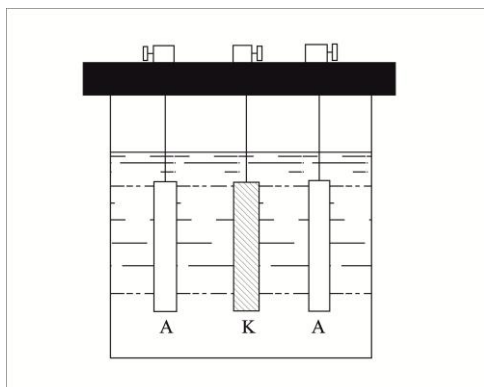
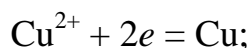


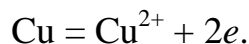
Рис.9.2. Мідний кулонометр

При пропусканні електричного струму мають місце наступні реакції

- на катоді:



- на аноді:



Важливо, щоб катодна густина струму знаходилася у межах $0,2\text{--}2 \text{ А/дм}^2$, через те, що при заниженій густині струму можливий перебіг реакції неповного відновлення іонів Cu^{2+} до Cu^+ , що призводить до неточних результатів. Розрахунки кількості пропущеної електрики проводяться аналогічно розрахункам за допомогою срібного кулонометра.

До *об'ємних кулонометрів* належать *газовий* і *ртутний*. Останній є неточним і на даний час майже не використовується. Розглянемо газовий кулонометр.

Газовий кулонометр складається з газовимірювальної бюретки, сполученої з судиною, в якій розташовані нікелеві електроди (нікель обрано завдяки його високій стійкості у лужному середовищі). Перед електролізом судину і бюретку заповнюють електролітом – 15–20 % розчином лугу (KOH, NaOH).

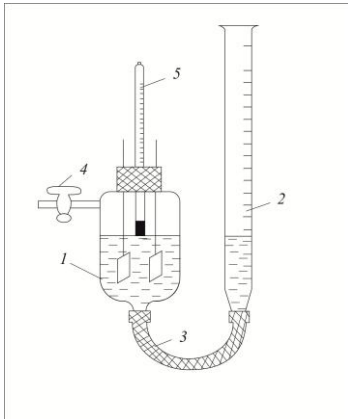
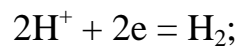


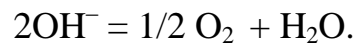
Рис. 9.3. Газовий кулонометр: 1 – судина для електролізу розчину; 2 – калібрована бюретка; 3 – сполучна трубка; 4 – вентиль; 5 – термометр

При пропусканні електричного струму на електродах перебігають реакції:

- на катоді:



- на аноді:



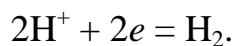
Таким чином, продуктами і катодної, і анодної реакцій є гази – водень і кисень, відповідно. Об'єм газової суміші, що виділилась, пропорційний кількості пропущеної електрики. Його заміряють за відмітками каліброваної бюретки і приводять до нормальних умов ($T = 273 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$). Кількість електрики розраховують за пропорцією, виходячи з того, що при пропусканні $1F$ електрики (26,8 А·год.) при нормальних умовах на катоді відновлюється один молярний об'єм еквівалента водню ($11,2 \text{ дм}^3$), а на аноді – окиснюється один молярний об'єм еквівалента кисню ($5,6 \text{ дм}^3$), тобто загальний об'єм газової суміші складає $16,8 \text{ дм}^3$.

Найбільш точним є *титраційний кулонометр Кистяковського* (похибка не перевищує 0,001 %). Кулонометр складається з бюретки, нижня частина якої заповнена 15–20 %-ним розчином KNO_3 , а верхня частина – розчином 0,5 %-ним HNO_3 .

Анодом служить срібна спіраль, катодом – платинова пластина. При пропусканні струму срібний анод розчиняється за реакцією



а на платиновому катоді виділяється водень:



Після електролізу відкривають кран бюретки, випускають розчин і титруванням визначають кількість срібла у розчині – Δm . Виходячи з маси розчиненого срібла проводять розрахунок кількості пропущеної електрики по аналогії з розрахунком для вагового срібного кулометра.

9.5 Практичне заняття за темою «Хімічна дія електричного струму»

Задачі для самостійного розв'язування

1. Через водний розчин хлорної CuCl_2 пропущено 13,4 А·год. електрики. Яка кількість міді виділилась на катоді? Скільки міді виділиться на катоді, якщо хлорну мідь замінити на хлористу? Атомна маса міді – 64.
2. Струм силою 5А пропускали протягом 3 годин через розчин сульфату міді. Скільки молярних мас еквівалента міді розчинилось з аноду?
3. При пропусканні струму силою 1,5 А протягом 30 хвилин через розчин солі металу зі ступенем окиснення +3 на катоді виділилося 1,071 г металу. Який це метал? Вихід за струмом прийняти рівним 100 %.
4. Через розчин сульфату міді пройшло $2 \cdot 10^4$ Кл електрики. Скільки міді виділилося на катоді? Атомна маса міді – 64.
5. При нікелюванні деталі, загальна площа поверхні якої складала 10 см^2 , через розчин сульфату нікелю протягом 4 годин пропускали струм силою 0,1 А. Розрахувати густину струму і товщину нікелевого покриття, якщо вихід за струмом складав 80 %. Атомна маса нікелю – 58,71, щільність нікелю – $8,9 \text{ г/см}^3$.

6. Через розчин сульфату цинку пропускали струм силою 2 А протягом 10 годин. На катоді виділилося 22,5 г цинку. Визначити вихід за струмом. Атомна маса цинку – 65. Написати катодні реакції.

7. Визначити, які об'єми водню і кисню виділяться при електролізі (н.у.) розчину їдкого натру струмом силою 3 А протягом 4 годин. Написати електродні реакції.

8. Визначити похибку в показаннях амперметра, якщо він протягом 45 хвилин показував силу струму 1,4 А, а за цей проміжок часу в послідовно включеному срібному кулонометрі на катоді висадилося 4,0016 г срібла. Атомна маса срібла – 108.

9. Послідовно з ванною цинкування включено мідний кулонометр. За 20 хвилин електролізу маса деталі з площею поверхні 1,4 дм² збільшилася на 2,1 г. Розрахувати вихід цинку за струмом, середню товщину цинкового покриття, густину струму при цинкуванні. Атомна маса цинку 65,39, щільність цинку – 7,13 г/см³.

10. Через три послідовно з'єднані електролізери, кожний з яких містить розчин солей різних металів, пропускали струм силою 1,93 А протягом 4000 с. В результаті електролізу на катодах виділилося три різні метали в кількостях 2,6150 г, 8,6296 г і 2,5424 г. Що це за метали ?

11. Електричний струм пропускали через мідний кулонометр і два електролізери. В результаті маса катода збільшилась на 2,56 г, а на анодах електролізерів відповідно виділилося 0,64 г і 2,84 г газів. Які гази виділилися на анодах електролізерів?

12. Визначити швидкість осадження хромового покриття в мкм/год. З розчину хромового ангідриду (CrO_3) при катодній густині струму 40 А/дм^2 і виході за струмом 17 %. Атомна маса хрому – 52, щільність хрому – $6,9 \text{ г/см}^3$.

13. При пропусканні 1 А·год електрики через електроліт нікелювання на катоді виділилося 0,0342 молярних маси еквівалента нікелю. Яка кількість молярних мас еквівалента водню виділилося паралельно з нікелем?

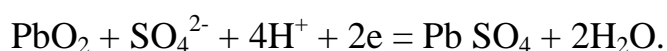
14. Розчин сульфату нікелю піддавали електролізу струмом 15 А протягом 1 години. Яка маса нікелю і який об'єм водню (н.у.) виділилися на катоді, якщо вихід нікелю за струмом 60 %?

15. Струм пропускали через ряд водних розчинів: AgNO_3 , FeCl_2 , H_2SO_4 . В послідовно включеному кулонометрі висадилося 0,1 г срібла. Які продукти і в якій кількості виділилися на катодах електролізерів?

16. Протягом якого часу струм силою 10 А повинен проходити через електролітичну комірку з розплавом хлориду натрію, щоб на катоді утворилося 69 г металевого натрію? Визначте масу хлору, що виділиться на аноді.

17. Скільки часу необхідно пропускати ток силою 1,5 А через розчин їдкого натру, щоб отримати 1 дм^3 сухого гримучого газу при 0°C і тиску 101,3 кПа?

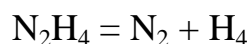
18. На позитивному електроді свинцевого акумулятора при розряді перебігає реакція:



На скільки змінилася маса позитивного електроду, якщо акумулятор розряджали током 200 А протягом 5 с?

19. Розчин сульфату нікелю піддавали електролізу струмом 15 А протягом 1 години. Яка маса нікелю і який об'єм водню (при нормальних умовах) виділяться на катоді, якщо на виділення нікелю витрачено 60 % електрики?

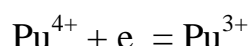
20. У комірці з платиновими електродами, поверхнею кожного 2 см² проводили електроліз розчину сульфату гідразину. Електрохімічний розклад гідразину перебігає за реакцією:



Визначити густину струму, якщо за 20 хвилин електролізу на електродах виділилося 14,54 см³ (при нормальних умовах) газової суміші.

21. Сталеву деталь площею поверхні 1000 см² помістили в електролізер з розчином сульфату цинку як катод. Електроліз проводили при густині струму 2,5 А/дм² протягом 1500 с. Яка товщина осажденного на катоді шару цинку, якщо вихід за струмом становив 95 %? Атомна маса цинку – 65, щільність цинку 7,13 г/см³.

22. Визначення вмісту плутонію – 238 в урановому паливі засновано на реакції:



При аналізі розчину масою 4г пройшло 2,423 Кл електрики. Який відсотковий вміст плутонію в урановому паливі?

23. Металева деталь, площа якої дорівнює 1,5 10⁻² м², повинна бути покритою шаром електролітичного нікелю товщиною 0,2 10⁻³ м. Яка тривалість електролізу, якщо сила струму 2 А і вихід за струмом 90 %? Густина нікелю 9 10³ кг/м³.

24. Через водні розчини сульфатної кислоти і сульфату метала одночасно пропустили електричний струм. На катоді першого електролізера виділилося 400 см^3 водню при $T = 298 \text{ К}$ і тиску $0,986 \cdot 10^5 \text{ Па}$. На катоді другого електролізера виділився метал масою $1,04 \text{ г}$. Визначити, який метал виділився на катоді другого електролізеру.

25. Через розчин CuSO_4 пропускали струм протягом 1800 с . На катоді висадилося $0,25 \text{ г}$ міді. Амперметр показував струм $0,4 \text{ А}$. Яка помилка в показаннях амперметра?

26. Сплав міді з сурмою, який містить 47% сурми, анодно розчиняли при силі струму $0,02 \text{ А}$ протягом 3600 с . Визначити кількість міді і сурми, що перейшли у розчин, якщо вихід за струмом міді становить 53% .

27. В 1 дм^3 розчину азотнокислого срібла концентрацією 2 моль/дм^3 занурили цинковий стрижень. На поверхні стрижня осіло металеве срібло. Маса стрижня збільшилася на $75,192 \text{ г}$. Розчин, що залишився, розбавили до 15 дм^3 . Розрахувати концентрацію срібла в утвореному розчині.

28. Електроліз водного розчину сульфату натрію проводили в електролізері з платиновими електродами при силі струму 2 А протягом 2400 с при температурі 298 К і тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Який об'єм гримучого газу виділяється?

Контрольні запитання

1. Які кількісні закони електрохімії були встановлені М.Фарадеєм?
2. Що являє собою електрохімічний еквівалент? Наведіть приклади розрахунків електрохімічного еквівалента.
3. Що являє собою стала Фарадея? Чому вона дорівнює?
4. Чи є закони Фарадея точними законами? З чим пов'язані відхилення від законів Фарадея, які мають місце на практиці?

5. Поняття виходу за струмом. Як можна виразити цю величину?
6. Яка величина характеризує швидкість електрохімічної реакції?
7. Як визначити катодну і анодну густини струму?
8. Як визначити кількість пропущеної електрики?
9. Для чого використовуються кулонометри? Як треба включати кулонометри до електричної схеми електролізу?
10. Які електрохімічні системи можуть використовуватися для визначення кількості пропущеної електрики?
11. Які типи кулонометрів Вам відомі?
12. Вагові кулонометри: їх будова, принцип визначення кількості пропущеної електрики.
13. Об'ємні кулонометри. Газовий кулонометр: будова, електродні реакції, розрахунок кількості пропущеної електрики.
14. Титраційний кулонометр: будова, електродні реакції, розрахунок кількості пропущеної електрики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія : підручник / Л.І.Антропов.– К. : Либідь, 1993. – 544 с.
2. Андрющенко Ф.К. Теоретическая электрохимия : учеб. пособие / Ф.К.Андрющенко, В.В.Орехова. – К. : Вища школа, 1979. – 168 с.
3. Сахненко М.Д. Кінетика електродних процесів : навч. посіб. / М.Д.Сахненко, В.М.Артеменко. – Х. : НТУ «ХП», 2014. – 205 с.
4. Дамаскин Б.В. Введение в электрохимическую кинетику : учеб. пособие / Б.В. Дамаскин, О.А.Петрий. – М. : Высш. шк., 1983. – 399 с.
5. Дамаскин Б.В. Электрохимия : учеб. пособие / Б.В. Дамаскин, О.А.Петрий., Г.А.Цирлина. – М. : Химия, Колос С, 2006.. – 672 с.
6. Корыта И. Электрохимия / И.Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова : пер. с чешского. – М. : Мир, 1977. – 472 с.
7. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М. : Металлургия, 1972. – 544 с.
8. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / Ротинян А.Л., К.И. Тихонов, И.А. Шошина. – Л. : Химия, 1981. – 424 с.
9. Глесстон С. Введение в электрохимию : пер. с англ. Под ред. Б.И. Кабанова / С. Глесстон. – М. : ИЛ, 1951. –768 с.
10. Кошель М.Д. Теоретичні основи електрохімічних систем і процесів / М.Д. Кошель. – Дніпропетровськ : УДХТУ. – 2011. – 216 с.
11. Орехова В.В. Теоретические основы гальваностегических процессов / В.В. Орехова, Б.И. Байрачный. – К. : Вища школа, 1988. – 208 с.
12. Байрачный Б.І. Технічна електрохімія. Ч.2. Хімічні джерела струму: Підручник. – Харків: НТУ «ХП», 2003. – 174 с.

13. Технічна електрохімія: Підручник: – Ч.5: Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин / Б.І.Байрачний, Г.Г.Тульський, В.В.Штефан, І.А.Токарева; за ред. Б.І.Байрачного – Харків: Вид-во «Підручник НТУ «ХП», 2016. – 272 с.
14. Лебідь В.І. Фізична хімія : підручник / В.І. Лебідь. – Харків : Гімназія, 2005. – 478 с.
14. Девис С. Электрохимический словарь / С.Девис, А.Джеймс : пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 288 с.
16. Кошель М.Д. Краткий словарь электрохимических терминов и понятий / Н.Д.Кошель. – Днепропетровск : ГВНЗ УГХТУ, 2012. – 285 с.
17. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч.1, Електрохімічні виробництва хімічних продуктів / А.К.Горбачов. – Х. : Прапор, 2002. – 254 с.
18. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва / Г.Я.Якименко, В.М.Артеменко. – Х. : НТУ «ХП», 2006. – 272 с.
19. Сборник задач по теоретической электрохимии / Учеб. пособие для вузов / Кукоз Ф.И., Кудрявцева И.Д., Гончаров В.И., Рыбьянец К.А. Под ред. Кукоза Ф.И. – М. : Высш. школа, 1982. – 160 с.
20. Сборник задач по электрохимии: Учеб. пособие для вузов / Н.А. Колпакова, Л.С. Анисимова, Н.А. Пикула и др.; под ред. Н.А. Колпаковой. – М.: Высш. школа, 2003. – 143 с.
21. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.:Химия, 1981. – 488с.