

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

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

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять з теоретичної електрохімії
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 1 від 16.02.2023 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2023

Методичні вказівки до практичних занять з теоретичної електрохімії
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.
Г. Г. Тульський, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. – Харків: НТУ «ХПІ», 2023.–
61 с.

Укладачі: Г. Г. Тульський, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХПІ»
В. М. Артеменко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»
С. Г. Дерібо, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПІ»

Рецензент С. А. Лещенко

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

Теоретична електрохімія є фундаментальною дисципліною освітньо-професійної програми спеціалізації «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних розсіяних елементів» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Для кращого засвоєння теоретичного матеріалу при вивченні дисципліни «Теоретична електрохімія. Ч.1» передбачено проведення практичних занять. Методичні вказівки містять стисле викладення основних теоретичних положень по найбільш важливим розділам, перелік питань, що розглядаються на практичному занятті, приклади вирішення завдань та задачі для самостійного розв'язування, контрольні запитання.

ЗМІСТ

Практичне заняття № 1. Хімічна дія електричного струму	5
Практичне заняття № 2. Теорія електролітичної дисоціації.....	22
Практичне заняття № 3. Сольватація (гідратація) електролітів	35
Практичне заняття № 4. Теорія міжіонної взаємодії.....	45

Практичне заняття № 1

Тема заняття: Хімічна дія електричного струму

1 Питання, які розглядаються на практичному занятті

- закони Фарадея. Електрохімічний еквівалент;
- вихід за струмом;
- швидкість електрохімічних процесів;
- прилади для визначення кількості електрики, що пройшла через електрохімічну систему.

2 Основні теоретичні положення та розрахункові формули

Теоретичний матеріал за даною темою викладено в навчальному посібнику: *Теоретична електрохімія. Ч.1.* / Г.Г. Тульський, В.М. Артеменко, С.Г. Дерібо. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019. С. 165 – 175.

2.1 Закони Фарадея

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.

Математично цей закон можна подати рівнянням:

$$\Delta m = k_e \cdot I \cdot \tau = k_e \cdot Q, \quad (1.1)$$

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: $Q = I \cdot \tau$; А·год.

Якщо кількість пропущеної електрики дорівнює $Q = 1$, то $\Delta m = k_e$. Тобто за фізичною суттю коефіцієнт k_e є кількістю 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 ($e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) і сталої Авогадро N_a ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), названа *сталюю Фарадея – F*:

$$1 F = e_0 \cdot N_a = 96484,93 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \approx 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

При проходженні 1 F електрики на електроді реагує кількість речовини, яка дорівнює її молярній масі (молярному об'єму) еквівалента.

Електрохімічний еквівалент розраховується як за масою:

$$k_e = \frac{A}{z \cdot F} = \frac{A_e}{F} \text{ або } k_e = \frac{M}{z \cdot F} = \frac{M_e}{F} \quad (1.2)$$

де A – атомна маса металу, г/моль;

M – молекулярна маса речовини, г/моль;

z – кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції;

A_e, M_e – молярна маса еквівалента металу або речовини відповідно,

так і за об'ємом (для газів):

$$k_e = \frac{V_{н.у.}}{z \cdot F} \text{ або } k_e = \frac{V_e}{F}, \quad (1.3)$$

де $V_{н.у.}$ – об'єм молу газу при нормальних умовах;

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:*

$$\frac{\Delta m_1}{M_{e1}} = \frac{\Delta m_2}{M_{e2}} = \frac{\Delta m_3}{M_{e3}} = \dots = \text{const}, \quad (1.4)$$

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) їхніх 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.*

2.2 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 BC*. 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:

$$BC = \frac{Q_i}{\sum Q_i}, \quad (1.5)$$

де BC – вихід за струмом;

Q_i – кількість електрики, витраченої на дану реакцію, Кл;

$\sum Q_i$ – загальна кількість пропущеної електрики, Кл,

або у відсотках:

$$BC = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \cdot 100\%, \quad (1.6)$$

Вихід за струмом можна також виразити як відношення теоретично розрахованої кількості електрики ($Q_{\text{теор}}$) до практично витраченої ($Q_{\text{практ.}}$), тобто:

$$BC = \frac{Q_{\text{теор.}}}{Q_{\text{практ.}}} \cdot 100\%, \quad (1.7)$$

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 ($\Delta m_{\text{теор.}}$):

$$BC = \frac{\Delta m_{\text{практ.}}}{\Delta m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%, \quad (1.8)$$

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.

2.3 Швидкість електрохімічних процесів

Швидкість електрохімічної реакції, як і швидкість хімічної реакції, визначається кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу:

$$V = \pm \frac{d(\Delta m)}{d\tau}. \quad (1.9)$$

Використовуючи перший закон Фарадея можна виразити Δm через кількість пропущеної електрики. Тоді,

$$V = \pm \frac{d(k_e \cdot I \cdot \tau)}{d\tau} = \pm k_e \cdot I, \quad (1.10)$$

або

$$V = \pm I(zF). \quad (1.11)$$

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 :

$$j = I/S. \quad (1.12)$$

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:

$$j_k = I/S_k \text{ та } j_a = I/S_a, \quad (1.13)$$

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.

2.4 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*.

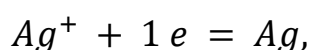
У *вагових кулонометрах* кількість пропущеної електрики розраховується, виходячи зі збільшення ваги катода після електролізу (Δm). В *об'ємних кулонометрах* вихідними даними для розрахунку кількості пропущеної електрики служать об'єми продуктів електрохімічних реакцій. В *титраційних кулонометрах* кількість 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.

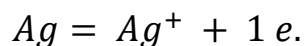
При проведенні досліджень частіше за все використовуються *вагові кулонометри – срібний і мідний*.

Срібний кулонометр складається з платинової чашки, яка служить катодом, срібного аноду, керамічної діафрагми і електроліту (розчину нітрату срібла AgNO_3 концентрацією 150 – 200 г/дм³).

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/дм², анодну – не більшу, ніж 20 А/дм².

Платинову чашку зважують до електролізу і після. Знаходять приріст ваги Δm і розраховують кількість пропущеної електрики:

$$Q = \frac{\Delta m}{k_{Ag}}. \quad (1.14)$$

Електрохімічний еквівалент срібла розраховують за формулою:

$$k_{Ag} = \frac{A_{Ag}}{F} = \frac{107,87}{26,8} = 4,025 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{год.}}. \quad (1.15)$$

Срібний кулонометр є одним з найбільш точних, його похибка не перевищує 0,005 %.

Менш точним, але більш простим і доступним є мідний кулонометр, тому він частіше використовується в лабораторних практикумах.

Мідний кулонометр складається з мідного катода, який розміщується між двома мідними анодами в прямокутному електролізері.

В електролізер заливається електроліт такого складу (г/дм³):

Міді сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150,
Кислота сульфатна H_2SO_4	50,
Спирт етиловий $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	50.

Призначення компонентів електроліту: міді сульфат – основний компонент, поставляє у розчин іони Cu^{2+} , сульфатна кислота запобігає гідролізу сульфату міді та підвищує електропровідність розчину, етанол покращує структуру катодного осаду.

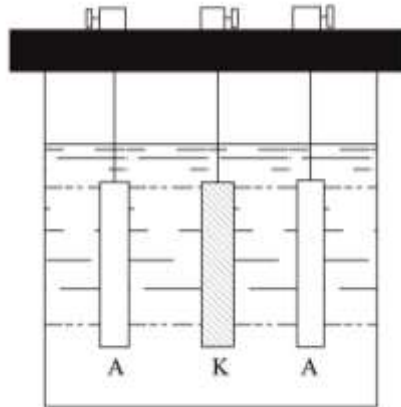
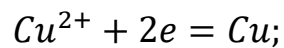


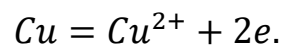
Рисунок 1 – Мідний кулонометр

При пропусканні електричного струму мають місце наступні реакції:

– на катоді:



– на аноді:



Важливо, щоб катодна густина струму знаходилася у межах $0,2 - 2 \text{ A/дм}^2$ 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.

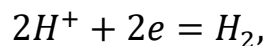
До об'ємних кулонометрів належать газовий і ртутний. Останній є неточним і на даний час майже не використовується. Розглянемо газовий кулонометр.

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

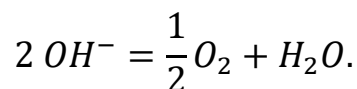
судину і бюретку заповнюють електролітом – 15 – 20 % розчином лугу (KOH або NaOH).

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 ($T = 273 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$). 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 $16,8 \text{ дм}^3$.

3 Приклади розв'язування задач

Приклад 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.

Вихідні дані:

$$Q = 13,4 \text{ А·год.}$$

$$A_{\text{Cu}} = 64 \text{ г/моль}$$

Визначити:

$$\Delta m_{\text{Cu}} \text{ з розчину } \text{CuCl}_2 - ?$$

$$\Delta m_{\text{Cu}} \text{ з розчину } \text{CuCl} - ?$$

Рішення

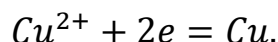
Відповідно до першого закону Фарадея

$$\Delta m_{Cu} = k_{Cu} \cdot Q.$$

Електрохімічний еквівалент міді k_{Cu} знаходимо за формулою:

$$k_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{z \cdot F}$$

У розчині $CuCl_2$ на катоді перебігає реакція:



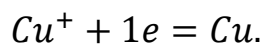
Отже, кількість електронів $z = 2$, а

$$k_{Cu} = \frac{64}{2 \cdot 26,8} = 1,19 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{год.}}$$

Відповідно

$$\Delta m_{Cu} = 1,19 \cdot 13,4 = 15,95 \text{ г.}$$

У розчині $CuCl$ на катоді перебігає реакція:



Отже кількість електронів $z = 1$, а

$$k_{Cu} = \frac{64}{1 \cdot 26,8} = 2,38 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{год.}}$$

Відповідно

$$\Delta m_{Cu} = 2,38 \cdot 13,4 = 31,9 \text{ г.}$$

Відповідь: при електролізі розчину $CuCl_2$ на катоді виділилося 15,95 г міді, а при електролізі розчину $CuCl$ – 31,9 г міді, тобто удвічі більше.

Приклад 2.

Через розчин сульфату цинку пропускали струм силою 2 А впродовж 10 год. На катоді виділилося 22,5 г цинку. Визначити катодний вихід за струмом цинку. Атомна маса цинку – 65. Написати катодні реакції.

Вихідні дані:

$$I = 2 \text{ А}$$

$$\tau = 10 \text{ год.}$$

$$\Delta m_{Zn}^{\text{практ}} = 22,5 \text{ г}$$

$$A_{Zn} = 65 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

Визначити:

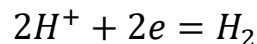
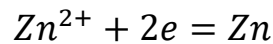
$BC - ?$

Рішення

Вихід за струмом розраховуємо за формулою

$$BC = \frac{\Delta m_{Zn}^{\text{практ}}}{\Delta m_{Zn}^{\text{теор}}} \cdot 100 \%$$

На катоді перебігають дві реакції: основна – відновлення цинку, побічна – виділення водню:



Необхідне значення $\Delta m_{Zn}^{\text{теор}}$ знаходимо за першим законом Фарадея

$$\Delta m_{Zn}^{\text{теор}} = k_{Zn} \cdot I \cdot \tau.$$

Електрохімічний еквівалент цинку k_{Zn} знаходимо за формулою

$$k_{Zn} = \frac{A_{Zn}}{z \cdot F}.$$

Кількість електронів $z = 2$, а

$$k_{Zn} = \frac{65}{2 \cdot 26,8} = 1,21 \frac{\text{Г}}{\text{А} \cdot \text{ГОД}}$$

Відповідно

$$\Delta m_{Zn}^{\text{теор}} = 1,21 \cdot 2 \cdot 10 = 24,2 \text{ г.}$$

Підставляємо значення $\Delta m_{Zn}^{\text{практ}}$ і $\Delta m_{Zn}^{\text{теор}}$ у формулу для виходу за струмом:

$$BC = \frac{22,5}{24,2} \cdot 100\% = 93\%.$$

Відповідь: вихід за струмом цинку складає 93%.

Приклад 3.

Визначити похибку в показаннях амперметра, якщо він впродовж 45 хвилин показував силу струму 1,4 А, а за цей проміжок часу в послідовно включеному срібному кулонометрі на катоді відновилося 4,0016 г срібла. Атомна маса срібла – 108 г/моль.

Вихідні дані:

$$I_{\text{пр}} = 1,4 \text{ А}$$

$$\tau = 45 \text{ хв.} = 45/60 = 0,75 \text{ год.}$$

$$\Delta m_{\text{Ag}} = 4,0016 \text{ г}$$

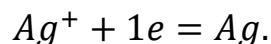
$$A_{\text{Ag}} = 108 \text{ г/моль}$$

Визначити:

$$I_{\text{іст}} - ?$$

Рішення

Істинне значення сили струму ($I_{\text{іст}}$) визначаємо за даними для срібного кулонметра, в якому на катоді перебігає тільки одна реакція:



Електрохімічний еквівалент срібла складає

$$k_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{Ag}}}{z \cdot F} = \frac{108}{1 \cdot 26,8} = 4,025 \frac{\text{г}}{\text{А} \cdot \text{год.}}$$

Згідно з першим законом Фарадея знаходимо істинну силу струму:

$$I_{\text{іст}} = \frac{\Delta m_{\text{Ag}}}{k_{\text{Ag}} \cdot \tau} = \frac{4,0016}{4,025 \cdot 0,75} = 1,325 \text{ А.}$$

Відносна похибка показань амперметра дорівнює:

$$\Delta = \left| \frac{1,4 - 1,325}{1,325} \right| \cdot 100 \% = 5,6 \%.$$

Відповідь: істинна сила струму складає $I_{\text{іст}} = 1,325 \text{ А}$, відносна похибка в показаннях амперметра $\Delta = 5,6 \%$.

Приклад 4.

Визначити, які об'єми водню і кисню виділяться при електролізі розчину їдкого натру при нормальних умовах (н.у.) при силі струму 3 А і тривалості електролізу 4 години. Написати електродні реакції.

Вихідні дані:

$$I = 3 \text{ А}$$

$$\tau = 4 \text{ год.}$$

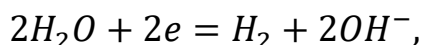
Визначити:

$$V_{H_2} - ? \quad V_{O_2} - ?$$

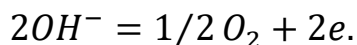
Рішення

При електролізі водного розчину NaOH на електродах перебігають реакції:

– на катоді:



– на аноді:



При пропусканні 1 F електрики (26,8 А·год.) на катоді внаслідок відновлення утворюється один молярний об'єм еквівалента водню (11,2 дм³), а на аноді внаслідок окиснення – один молярний об'єм еквівалента кисню (5,6 дм³), тобто загальний об'єм утвореної газової суміші складає 16,8 дм³. Складаємо пропорцію для водню:

$$\text{Якщо } Q = 26,8 \text{ А} \cdot \text{год.}, \quad \text{то } V_{H_2} = 11,2 \text{ дм}^3$$

$$\text{Якщо } Q = 3 \cdot 4 \text{ А} \cdot \text{год.}, \quad \text{то } V_{H_2} = x \text{ дм}^3$$

Звідси

$$V_{H_2} = x = \frac{12 \cdot 11,2}{26,8} = 5,015 \text{ дм}^3.$$

Аналогічну пропорцію складаємо для кисню і отримуємо його об'єм при нормальних умовах:

$$V_{O_2} = \frac{12 \cdot 5,6}{26,8} = 2,51 \text{ дм}^3.$$

Відповідь: при пропусканні заданої кількості електрики на катоді виділяється $V_{H_2} = 5,015 \text{ дм}^3$ водню, а на аноді $V_{O_2} = 2,51 \text{ дм}^3$ кисню (при н.у.).

4 Задачі для самостійного розв'язування

1. Струм силою 5 А пропускали протягом 3 год. через розчин сульфату міді. Скільки молярних мас еквівалента міді розчинилось з аноду?

2. При пропусканні струму силою 1,5 А протягом 30 хв. через розчин солі металу зі ступенем окиснення +3 на катоді виділилося 1,071 г металу. Який це метал? Вихід за струмом прийняти рівним 100 %.

3. Через розчин сульфату міді пройшло $2 \cdot 10^4$ Кл електрики. Скільки міді виділилося на катоді? Атомна маса міді – 64 г/моль.

4. 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 г/моль, густина нікелю – $8,9 \text{ г/см}^3$.

5. Послідовно з ванною цинкування включено мідний кулонометр. За 20 хв. електролізу маса деталі з площею поверхні $1,4 \text{ дм}^2$ збільшилася на 1,82 г, а маса катода кулонометра на 2,1 г. Розрахувати вихід цинку за струмом, середню товщину цинкового покриття, густину струму при цинкуванні. Атомна маса цинку 65,39 г/моль, густина цинку – $7,13 \text{ г/см}^3$.

6. 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?

7. 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?

8. 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 г/моль, густина хрому – $6,9 \text{ г/см}^3$.

9. 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?

10. Розчин сульфату нікелю піддавали електролізу струмом 15 А протягом 1 год. Яка маса нікелю і який об'єм водню (при н.у.) виділилися на катоді, якщо катодний вихід нікелю за струмом складає 60 %?

11. Струм пропускали через ряд водних розчинів: AgNO_3 , FeCl_2 , H_2SO_4 . В послідовно включеному кулонметрі висадилося 0,1 г срібла. Які продукти і в якій кількості виділилися на катодах електролізерів?

12. 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.

13. На позитивному електроді свинцевого акумулятора при розряді перебігає реакція: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. На скільки змінилася маса позитивного електроду, якщо акумулятор розряджали током 200 А протягом 5 с?

14. Розчин сульфату нікелю піддавали електролізу струмом 15 А протягом 1 год. Яка маса нікелю і який об'єм водню (при нормальних умовах) виділяться на катоді, якщо на виділення нікелю витрачено 60 % електрики?

15. У комірці з платиновими електродами, з площею поверхні кожного 2 см^2 проводили електроліз розчину сульфату гідразину. Електрохімічний розклад гідразину перебігає за реакцією: $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$. Визначити густину струму, якщо за 20 хвилин електролізу на електродах виділилося $14,54 \text{ см}^3$ (при нормальних умовах) газової суміші.

16. Сталеву деталь площею поверхні 1000 см^2 помістили як катод в електролізер з розчином сульфату цинку. Електроліз проводили при густині

струму $2,5 \text{ А/дм}^2$ протягом 1500 с. Яка товщина осадженого на катоді шару цинку, якщо вихід за струмом становив 95 %? Атомна маса цинку – 65 г/моль, густина цинку $7,13 \text{ г/см}^3$.

17. Визначення вмісту плутонію – 238 в урановому паливі засновано на реакції: $\text{Pu}^{4+} + e = \text{Pu}^{3+}$. При аналізі розчину масою 4 г пройшло 2,423 Кл електрики. Який відсотковий вміст плутонію в урановому паливі?

18. Металева деталь, площа якої дорівнює $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, повинна бути покритою шаром електролітичного нікелю товщиною $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Якою повинна бути тривалість електролізу, якщо сила струму 2 А і вихід за струмом 90 %? Густина нікелю $8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

19. 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 г. Визначити, який метал виділився на катоді другого електролізера.

20. Через розчин CuSO_4 пропускали струм протягом 1800 с. На катоді висадилося 0,25 г міді. Амперметр показував струм 0,4 А. Яка помилка в показаннях амперметра?

21. Сплав міді з сурмою, який містить 47 % сурми, анодно розчиняли при силі струму 0,02 А протягом 3600 с. Визначити кількість міді і сурми, що перейшли у розчин, якщо вихід за струмом міді становить 53 %.

22. В 1 дм^3 розчину срібла нітрату концентрацією 2 моль/ дм^3 занурили цинковий стрижень. На поверхні стрижня виділилося металеве срібло. Маса стрижня збільшилася на 75,192 г. Розчин, що залишився, розбавили до 15 дм^3 . Розрахувати концентрацію срібла в утвореному розчині.

23. 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. З чим пов'язані відхилення від законів Фарадея, які мають місце на практиці?
5. Поняття виходу за струмом. Формули для розрахунку ВС.
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? Які типи кулонометрів Вам відомі?
10. Вагові кулонометри: їх будова, принцип визначення кількості пропущеної електрики.
11. Об'ємні кулонометри. Газовий кулонометр: будова, електродні реакції, розрахунок кількості пропущеної електрики.

Практичне заняття № 2

Тема заняття: Теорія електролітичної дисоціації

1 Питання, які розглядаються на практичному занятті

- Основні положення теорії електролітичної дисоціації
- Осмотичні властивості електролітів
- Термохімічні ефекти в розчинах електролітів
- Електролітична дисоціація води
- Недоліки теорії електролітичної дисоціації

2 Основні теоретичні положення та розрахункові формули

Теоретичний матеріал за даною темою викладено в навчальному посібнику: *Теоретична електрохімія. Ч.1.* / Г.Г. Тульський, В.М. Артеменко, С.Г. Дерібо. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019. С.24 – 35.

2.1 Положення електролітичної дисоціації

2.1.1 Першу кількісну теорію розчинів електролітів, тобто розчинів речовин, здатних проводити електричний струм, висунув шведський вчений Сванте Арреніус у 1883 – 1887 рр. Теорія ґрунтується на трьох положеннях.

Перше положення пояснює суть електролітичної дисоціації.

Деякі речовини, що називаються електролітами, мають здатність 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.

В залежності від кількості частинок, на які розпадається електроліт, розрізняють такі типи електролітів:

а) бінарні електроліти, які розпадаються на два іони. 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). Бінарні електроліти є симетричними електролітами;

б) тернарні електроліти, які при дисоціації дають три іони. До них належать одно-двозарядні (наприклад Na_2SO_4) і дво-однорядні (наприклад CaCl_2) електроліти. Їх позначають як (1–2) і (2–1) електроліти;

в) квартернарні електроліти, які дисоціюють на чотири іони. До них належать одно-тризарядні (1–3) електроліти, наприклад K_3PO_4 і три-однорядні (3–1) електроліти, наприклад $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

2.1.2 Друге положення визначає основні кількісні характеристики електролітичної дисоціації – *ступінь дисоціації* і *константу дисоціації*.

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

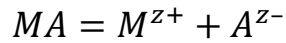
$$\alpha = n/N$$

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

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 відносять 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.

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



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

$$K = \frac{c_+ \cdot c_-}{c_a}$$

Якщо ступінь дисоціації при заданій загальній концентрації c дорівнює α , то

$$c_+ = c_- = \alpha \cdot c,$$

$$c_a = (1 - \alpha) \cdot c,$$

і, отже,

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

або, якщо замість концентрації c використовувати обернену їй величину – розведення $V = 1/c$, то:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V}$$

Останні два рівняння носять назву закону розведення Оствальда:

Константа дисоціації, на відміну від ступеня дисоціації, не залежать від концентрації, а визначається природою електроліту і температурою розчину.

При $\alpha \ll 1$ між ступенем дисоціації α і константою дисоціації K існує більш просте співвідношення

$$\alpha = \left(\frac{K}{c}\right)^{1/2} = (K \cdot V)^{1/2}$$

2.1.3 Третє положення автори теорії електролітичної дисоціації прямо не висловлювали, але воно лежить в основі всіх її кількісних співвідношень і полягає в наступному: сили взаємодії між іонами відсутні і розчини електролітів поведуться подібно до ідеальних газових систем.

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:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T, \quad (2.1)$$

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

Фізичний сенс цього емпіричного множника, названого ізотонічним коефіцієнтом, до створення теорії електролітичної дисоціації залишався абсолютно незрозумілим. За теорією Арреніуса, ізотонічний коефіцієнт з'являється як результат електролітичної дисоціації, яка збільшує загальну кількість частинок розчиненої речовини. Тому ізотонічний коефіцієнт повинен бути функцією ступеня електролітичної дисоціації. Нехай молекула електроліту розпадається при дисоціації на ν іонів. Тоді при ступені дисоціації α справжня кількість частинок, що у формулі Вант-Гоффа визначається добутком $i \cdot c$,

складається з кількості утворених іонів $\nu \cdot \alpha \cdot c$ і концентрації недисоційованих молекул $(1 - \alpha) \cdot c$:

$$i \cdot c = (1 - \alpha) \cdot c + \nu \cdot \alpha \cdot c \quad (2.2)$$

звідки

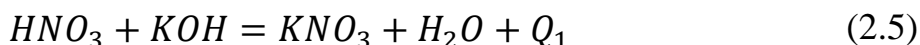
$$i = 1 - \alpha + \nu \cdot \alpha = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (2.3)$$

або

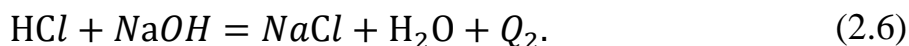
$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (2.4)$$

Отримані рівняння встановлюють зв'язок між ізотонічним коефіцієнтом i ступенем дисоціації α . Наприклад, для сильного бінарного електроліту $\alpha = 1$, $\nu = 2$, звідки за рівнянням (2.3) $i = 2$. Отже, справжня концентрація частинок у розчині ($i \cdot c$) 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 Г. І. Гесс (1842), теплові ефекти хімічних реакцій у розчинах електролітів також виявляють певні аномалії, а саме теплоти нейтралізації сильних кислот сильними основами (лугами) не залежать від природи кислоти і основи, незважаючи на те, що в результаті їхнього змішування утворюються абсолютно різні солі. Наприклад, при нейтралізації розчину нітратної кислоти розчином гідроксиду калію за реакцією

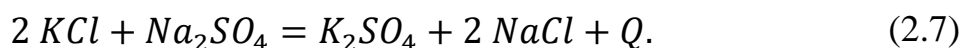


утворюється розчин нітрату калію, а при нейтралізації розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію – розчин хлориду натрію:



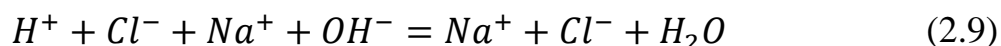
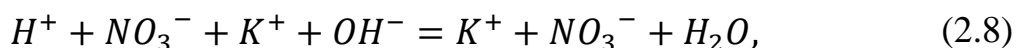
Незважаючи на те, що утворюються різні солі, вимірні теплоти утворення обох солей практично однакові, тобто $Q_1 = Q_2$.

Змішування розчинів солей взагалі не пов'язане з помітним тепловим ефектом, хоча 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:

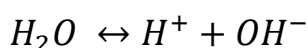


з характерним для неї тепловим ефектом. При змішуванні розчинів різних солей, ступінь дисоціації яких близький до одиниці, в утвореному розчині зберігаються вільні іони, що були у вихідних розчинах. Тут не відбувається хімічного перетворення, а отже, не повинно бути й теплового ефекту.

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:



Відповідно константу її дисоціації можна подати як:

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}. \quad (2.11)$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то C_{H_2O} можна вважати величиною сталою і ввести її в значення константи дисоціації, тобто:

$$K_{H_2O} \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w \quad (2.12)$$

Рівняння (2.12) називається іонним добутком води.

При $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_w = 10^{-14}$, отже, $C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}$.

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

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w}.$$

В нейтральному розчині при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ $K_w = 10^{-14}$, тому

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

Якщо замість концентрації використовувати водневий показник (pH), введений Зоренсеном (1909р.):

$$pH = -\lg C_{H^+}, \quad (2.13)$$

то нейтральному розчину відповідатиме $pH = 7$. При $pH < 7$ розчин кислий, при $pH > 7$ – лужний.

Водневий показник pH являє собою десятинний логарифм концентрації іонів гідрогену, взятий з протилежним знаком.

Буферні властивості розчинів. Концентрація водневих іонів (або pH) відіграє важливу роль у багатьох явищах і процесах. Багато хімічних процесів відбуваються в бажаному напрямі в певному інтервалі значень pH , який через це треба підтримувати сталим. Є розчини, які зберігають більш-менш сталі значення pH , 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 pH розчину на одиницю. У диференціальній формі буферна ємність β описується рівнянням

$$\beta = \left(\frac{db}{dpH} \right)_{P,T,V} \quad (2.14)$$

Буферна ємність чистої води дуже мала. Додавання кислоти, наприклад, у кількості 0,01 молярних мас еквіваленту призводить до змінення pH 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 суміші $CH_3COOH + CH_3COONa$ та $NH_4OH + NH_4Cl$.

Розчини, в яких містяться суміші слабких кислот та їхніх солей (або слабких основ та їхніх 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.

Другою кількісною характеристикою електроліту, за теорією Арреніуса, є константа дисоціації, яка 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 виявилось, 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 *міжйонну 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 причинам, які викликають дисоціацію електроліту при його розчиненні.* Наприклад, при розчиненні солей відбувається руйнування їх кристалічних ґраток. Для того щоб зруйнувати кристалічну решітку, 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.*

3 Приклади розв'язування задач

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

Рішення.

Із закону розведення Оствальда виразимо концентрацію NH_4OH :

$$C_{NH_4OH} = K_D \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = 1,79 \cdot 10^{-5} \frac{1 - 0,02}{0,02^2} = 4,39 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрацію іонів OH^- визначаємо за формулою:

$$C_{OH^-} = \nu_{OH^-} \cdot \alpha \cdot C_{NH_4OH} = 1 \cdot 0,02 \cdot 4,39 \cdot 10^{-2} = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

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 $1,28 \cdot 10^{-10}$.

Рішення.

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

$$RH = H^+ + R^-$$

$$K_{RH} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{R^-}}{C_{RH}}$$

Враховуючи, що

$C_{H^+} = C_{R^-} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, знайдемо концентрацію фенолу

$$C_{RH} = \frac{(C_{H^+})^2}{K_{RH}} = \frac{(1 \cdot 10^{-6})^2}{1,28 \cdot 10^{-10}} = 0,781 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

Оскільки розведення $V = 1/C$, то отримаємо

$$V = 1/0,781 \cdot 10^{-2} = 128 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

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.

Рішення.

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

$$RH = H^+ + R^-$$

$$K_{RH} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{R^-}}{C_{RH}} = \frac{(C_{H^+})^2}{C_{RH}}$$

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

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

4 Задачі для самостійного розв'язування

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 дисоціювала, 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 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 при $pH < 4,5$. При домашньому консервуванні бобів додали 25 мл $0,5$ моль/л розчину HCl у банку ємністю $0,5$ л. Визначте pH розчину і зробіть висновок, чи безпечно вживати дані консерви.

9. Концентрація іонів гідрогену в $0,1$ моль/л розчині борної кислоти, яка дисоціює тільки за першим ступенем, 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..

Чинники, що впливають на значення ступеня електролітичної дисоціації.

5. Константа дисоціації електролітів, її зв'язок зі ступенем дисоціації.

Чинники, що впливають на значення константи дисоціації електролітів.

6. Закон розведення Оствальда.

7. Чим пояснюються так звані аномальні теплові ефекти хімічних реакцій з позицій теорії електролітичної дисоціації?

8. Осмотичний тиск електролітів. 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 електролітів.

11. Буферні властивості електролітів. Буферна ємність.

12. Наведіть приклади класичних буферних сумішей і поясніть механізм їх роботи.

13. Недоліки теорії електролітичної дисоціації.

14. Область застосування теорії електролітичної дисоціації.

Практичне заняття № 3

Тема заняття: Сольватація (гідратація) електролітів

1 Питання, які розглядаються на практичному занятті

- Сутність явища сольватація;
- Визначення теплоти сольватації електроліту за допомогою циклу Габер-Борна;
- Емпіричні методи визначення теплот сольватації окремих іонів ;
- Теоретичний метод визначення енергії сольватації окремих іонів;
- Вплив діелектричної сталої розчинника на здатність електроліту до дисоціації. Рівняння Вальдена.

2 Основні теоретичні положення та розрахункові формули

Теоретичний матеріал за даною темою викладено в навчальному посібнику *Теоретична електрохімія. Ч.1.* / Г. Г. Тульський, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019.– С.39 – 46.

2.1 Сутність явища сольватація (гідратація)

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 (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.

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 (або теплота) сольватації.

2.2 Визначення теплоти сольватації електролітів за допомогою циклу Габера-Борна

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

При розчиненні електроліт MA 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-} .

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 .

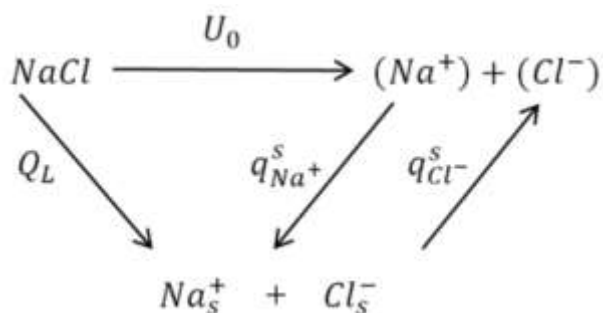
Другий шлях складається з двох стадій:

– перша стадія – руйнування кристалічної решітки солі з утворенням вільних іонів M^{z+} і A^{z-} у вакуумі, на що необхідно витрати енергію, яка

дорівнює 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:

$$Q_S = q_{s+} + q_{s-}. \quad (3.1)$$

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

$$Q_L = -U_0 + Q_S, \quad (3.2)$$

звідки

$$Q_S = Q_L + U_0. \quad (3.3)$$

Теплоту розчинення Q_L знаходять експериментально за допомогою калориметра.

Енергія кристалічної решітки розраховується за формулою Борна.

$$U_0 = K_M \cdot N_a \cdot \frac{e^2 \cdot z^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (3.4)$$

де N_a – стала Авогадро ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

K_M – константа Маделунга;

e – елементарний заряд ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл);

z – кількість елементарних зарядів;

r_0 – мінімальна відстань між протиіонами (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 ($n = 5 \dots 12$).

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

$$U_0 = 1072,2 \cdot 10^{-10} \cdot v \cdot \frac{z_+ \cdot z_-}{r_+ + r_-}, \quad (3.5)$$

де v – число катіонів і аніонів в молекулі.

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

2.3 Емпіричні методи визначення теплоти сольватації (гідратації) окремих іонів

Емпіричні і методи базуються на тому, що теплота гідратації електроліту адитивно складаються з теплоти гідратації іонів, що його утворюють. Окрім того, значення теплоти гідратації корелюються з розмірами іонів. Як правило, теплоти в гідратації іонів збільшуються пропорційно зменшенню 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

$$r_{K^+} = r_{F^-} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Визначивши за допомогою циклу Габера – Борна теплоту сольватації KF (Q_{KF}^S), можна розрахувати теплоти сольватації іонів K^+ і F^- як

$$q_{K^+}^S = q_{F^-}^S = Q_{KF}^S/2.$$

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 гідратованому 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:

$$q_{Cs^+}^S = q_{I^-}^S = Q_{CsI}^S/2, \quad (3.6)$$

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

2.4 Теоретичний метод визначення енергії сольватації іонів (метод Борна)

Метод Борна ґрунтується на припущенні, що енергія гідратації (сольватації) іона U_S дорівнює різниці потенціальної енергії іона у вакуумі U_V і в розчині U_L :

$$U_{S_i} = U_{V_i} - U_{L_i} \quad (3.7)$$

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 у вище наведене рівняння виразів для потенціальних енергій іона у вакуумі (U_{V_i}) і у розчині (U_{L_i}) отримуємо:

$$U_{S_i} = N_a \frac{e^2 \cdot z_i^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} - N_a \frac{e^2 \cdot z_i^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i} = N_a \frac{e^2 \cdot z_i^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \quad (3.8)$$

Згідно з отриманим рівнянням 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 Борна можна застосовувати до будь-яких розчинів, якщо відома їх діелектрична проникність.

2.5 Вплив діелектричної сталої розчинника на здатність електроліту до дисоціації

Аналіз рівняння наглядно пояснює роль діелектричної сталої розчинника ε : чим ε більша, тим більша енергія вивільнюється при сольватації U_{S_i} , 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.

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:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = const. \quad (3.9)$$

У даному рівнянні V – це розведення, яке необхідно здійснити, щоб отримати одне і те ж значення α при переході від одного розчинника до іншого. З рівняння випливає, що чим менша діелектрична проникність розчинника, тим більше треба розбавляти розчин, щоб забезпечити таку ж саму здатність електроліту до дисоціації.

3 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 $r_{Na^+} = 0,95 \cdot 10^{-10}$ м і $r_{Cl^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м; константа Маделунга $K_M = 1,748$.

Рішення.

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:

$$U_0 = 1,748 \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,142 \cdot 8,854 \cdot 10^{-14} \cdot (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \cdot \left(1 - \frac{1}{7,5}\right) =$$
$$= 602 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

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

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

Рішення.

При розв'язуванні цієї задачі застосовується правило Вальдена:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V} = \text{const}$$

або

$$\varepsilon^3_{H_2O} \cdot V_{H_2O} = \varepsilon^3_{\text{спирту}} \cdot V_{\text{спирту}}$$

Підставивши необхідні значення, отримаємо:

$$V_{\text{спирту}} = \frac{\varepsilon^3_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{\varepsilon^3_{\text{спирту}}} = \frac{80^3 \cdot 32000}{25^3} = 1,048 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Звідси

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

4 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 дорівнює 80; діелектрична стала етилового спирту дорівнює 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 *pH* = 4,5. Якою повинна бути концентрація оцтової кислоти у нітробензолі, щоб ступінь її дисоціації не змінився у порівнянні з водним розчином. Діелектрична стала води дорівнює 80; діелектрична стала нітробензола дорівнює 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.

Практичне заняття № 4

Тема заняття: Теорія міжіонної взаємодії

1 Питання, які розглядаються на практичному занятті:

- Активність і коефіцієнт активності;
- Термодинамічні основи теорії міжіонної взаємодії;
- Розподіл іонів у розчині ;
- Теорія Дебая-Гюккеля ;
- Граничний закон Дебая-Гюккеля. Область застосування.

2 Основні теоретичні положення та розрахункові формули

Теоретичний матеріал за даною темою викладено в навчальному посібнику: *Теоретична електрохімія. Ч.1. / Г. Г. Тульський, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019.– С.50–69.*

2.1 Активність і коефіцієнт активності

Міжіонна 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:

$$a = f \cdot c \quad (4.1)$$

Коефіцієнт f , який включає поправку на міжіонну взаємодію, називають коефіцієнтом активності, а концентрацію, виправлену з урахуванням міжіонної 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:

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

для реальних розчинів використовується рівняння

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

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

У зв'язку з тим, що визначити експериментально активність окремого сорту іонів неможливо (внаслідок неможливості приготування розчину, в 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:

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

де $v = v_+ + v_-$.

Аналогічно можна визначити *середню концентрацію електроліту*

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

і *середній коефіцієнт активності*

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

Загальна активність електроліту розраховується за формулами:

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

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

$$c_+ = \nu_+ \cdot c_{\text{ел}}, c_- = \nu_- \cdot c_{\text{ел}} \quad (4.8)$$

звідси випливає, що загальна активність електроліту становить:

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

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:

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

Значення коефіцієнту активності залежить від природи електроліту, температури і концентрації. В усіх електролітах коефіцієнти активності для нескінченно 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.

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:

$$J = \frac{1}{2}(c \cdot 2^2 + c \cdot 2^2) = 4 \cdot c.$$

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

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

де h – коефіцієнт, який визначається експериментально.

З підвищенням концентрації ця залежність порушується.

2.2 Моделі розподілу іонів у розчині за Арреніусом, Гхошем та за Дебаєм і Гюккелем

Теорія Арреніуса розглядає розчини електролітів як ідеальні системи. Виходячи з цього 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. За *теорією Гхоша*, іони в розчині розміщуються 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 набуванням («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.

Проте така модель розчину не узгоджується із сучасними даними про будову розчинів. 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 їхнього розміщення в кристалі.

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 як 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. 4.1).

Існування іонних атмосфер і є тією характерною ознакою, за якою, згідно з теорією Дебая і Гюккеля, відрізняються реальні розчини електролітів від ідеальних.

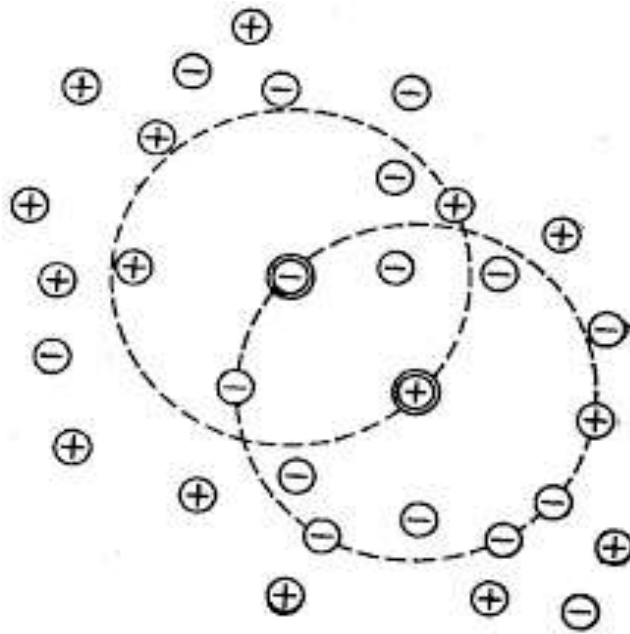


Рисунок 4.1 – Модель іонної атмосфери за Дебаєм – Гюккелем

2.3 Теорія Дебая-Гюккеля

2.3.1 Для теоретичного розрахунку коефіцієнта активності П. Дебаєм і Е. Гюккелем 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 їхні властивості зводяться лише до величини заряду.

3) Взаємодія між іонами вичерпується кулонівськими силами. Накладання електростатичних сил на сили теплового руху призводить до розподілу іонів у вигляді статистичної кульової іонної атмосфери.

4) Розчин електроліту характеризується певною діелектричною проникністю, яка приймається рівній діелектричній проникності чистого розчинника, що припустиме тільки для розведених розчинів.

5) Розподіл іонів навколо будь-якого центрального іона відповідає класичній статистиці Максвелла – Больцмана. При цьому припускалося, що енергія електростатичної взаємодії набагато менша за енергію теплового руху іонів ($ez\Psi/kT$), що виконується тим краще, чим нижчі концентрація і заряди іонів.

2.3.2 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:

$$g_i = 1/2 q_i \cdot \Psi' \quad (4.13)$$

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 :

$$\Psi_{ia} = \Psi - \Psi_i \quad (4.14)$$

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

$$\Psi' = \lim_{r \rightarrow 0} \Psi_{ia} \quad (4.15)$$

– визначення енергії міжіонної взаємодії за рівнянням

$$g_i = 1/2 q_i \Psi'; \quad (4.16)$$

– розрахунок коефіцієнта активності за формулою

$$\ln f_i = \frac{g_i}{kT}. \quad (4.17)$$

2.4 Граничний закон Дебая-Гюккеля. Область застосування

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 :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (4.18)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа;

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 $e_0z_1, e_0z_2, \dots, e_0z_i, \dots, e_0z_k$. 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.2).

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

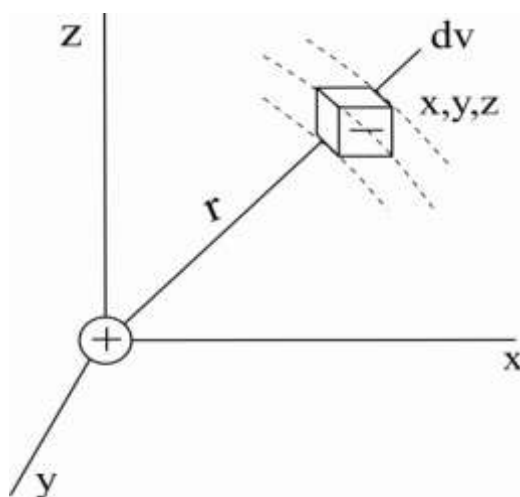


Рисунок 4.2 – Схема розподілу зарядів у полі центрального іона

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

$$dn_- = n_- \cdot e^{-\frac{e_0 z_-}{kT}} dv, \quad (4.19)$$

а число позитивних відповідно

$$dn_+ = n_+ \cdot e^{-\frac{e_0 z_+}{kT}} dv, \quad (4.20)$$

Заряд елемента об'єму dv дорівнюватиме:

$$q = n_- \cdot e^{-\frac{e_0 z_-}{kT}} dv - n_+ \cdot e^{-\frac{e_0 z_+}{kT}} dv, \quad (4.21)$$

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

$$\rho = n_- \cdot e^{-\frac{e_0 z_-}{kT}} - n_+ \cdot e^{-\frac{e_0 z_+}{kT}}, \quad (4.22)$$

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

$$\rho = e_0 \sum z_i n_i \cdot e^{-\frac{e_0 z_i \Psi}{kT}}, \quad (4.23)$$

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

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{e_0}{\varepsilon \varepsilon_0} e_0 \sum z_i n_i \cdot e^{-\frac{e_0 z_i \Psi}{kT}} \quad (4.24)$$

Рівняння (4.25) 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:

$$e^{-\frac{e_0 z_i \Psi}{kT}} = 1 - \frac{e_0 z_i \Psi}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{e_0 z_i \Psi}{kT} \right)^2 - \dots,$$

вони обмежилися лише двома його першими її членами і дістали для ρ таке рівняння:

$$\rho = e_0 \sum z_i n_i - \frac{e_0^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \Psi. \quad (4.25)$$

Перший член правої частини рівняння (4.25) за умовою електронейтральності дорівнює нулю, звідки:

$$\rho = -\frac{e_0^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \Psi. \quad (4.26)$$

і, отже,

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \sum z_i^2 n_i \Psi \quad (4.27)$$

або, якщо ввести позначення:

$$\chi = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \sum z_i^2 n_i} \quad (4.28)$$

отримаємо:

$$\nabla^2 \Psi = \chi^2 \Psi. \quad (4.29)$$

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:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) = \chi^2 \Psi. \quad (4.30)$$

Рішення даного рівняння дає значення потенціалу центрального іона Ψ_i (4.31) і середнє значення потенціалу Ψ (4.32):

$$\Psi_i = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (4.31)$$

$$\Psi = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\chi r} \quad (4.32)$$

Потенціал іонної атмосфери знаходиться за рівнянням

$$\Psi_{ia} = \Psi - \Psi_i = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\chi r} - \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (4.33)$$

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 і нехтуючи вищими членами розкладу. В результаті отримаємо:

$$\Psi' = \frac{e_0 z_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \chi. \quad (4.34)$$

Величину Ψ' відповідно до рівняння можна розглядати як потенціал, створюваний 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 $g_i = 1/2 \cdot q_i \cdot \Psi'$ дає формулу:

$$g_i = -\frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi. \quad (4.35)$$

Розрахувавши енергію міжйонної взаємодії g_i , визначаємо значення коефіцієнту активності:

$$RT \ln f_i = N_a \cdot g_i = -N_a \frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \chi. \quad (4.36)$$

Після підстановки в рівняння (4.36) величини χ і співвідношення $k = R/N_a$, отримаємо основне рівняння першого наближення теорії Дебая – Гюккеля для коефіцієнта активності окремого іона:

$$\ln f_i = N_a \cdot g_i = -\frac{e^2 z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \cdot \chi \quad (4.37)$$

Після підстановки χ у формулу (4.37) отримуємо:

$$\ln f_i = N_a \cdot g_i = -\frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum n_i z_i^2} \quad (4.38)$$

або

$$\ln f_i = -\frac{e_0^3 z_i^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum 2 \cdot 1000 \cdot N_a \cdot J} \quad (4.39)$$

де J – йонна сила розчину, яка визначається за формулою

$$J = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (4.40)$$

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 десятичного логарифму, отримуємо рівняння

$$\lg f_i = -A z_i^2 \sqrt{J} \quad (4.41)$$

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

$$\lg f_{\pm} = -|z_+z_-|A\sqrt{J}. \quad (4.42)$$

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

$$\lg f_{\pm} = -0,51|z_+z_-|\sqrt{J}. \quad (4.43)$$

3 Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Визначити іонну силу водного розчину, який містить $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ CaCl}_2$ і $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Рішення.

Іонну силу розчину розраховуємо за формулою

$$J = 1/2 \sum c_i z_i^2,$$

підставляючи концентрацію кожного іону та його заряд. Отже,

$$J = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33.$$

Відповідь: 0,33.

Приклад 2. Визначити середню і загальну активність розчину, який містить $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ZnSO}_4$, якщо середній коефіцієнт активності дорівнює 0,148.

Середня активність розраховується як добуток середньої концентрації і середнього коефіцієнта активності за формулою:

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot f_{\pm}.$$

В свою чергу

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

Концентрації c_+ і c_- розраховуємо за формулами:

$$c_+ = \nu_+ \cdot c_{\text{ел}}, c_- = \nu_- \cdot c_{\text{ел}}.$$

Отже,

$$c_{\pm} = (0,1^1 \cdot 0,1^1)^{1/2} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Звідси середня активність

$$a_{\pm} = 0,1 \cdot 0,148 = 0,0148 \text{ моль/дм}^3.$$

Загальна активність електроліту розраховується за формулами

$$a_{\text{ел}} = a_{\pm}^{\nu} = (c_{\pm} \cdot f_{\pm})^{\nu}.$$

Отже,

$$a_{\text{ел}} = 0,0148^2 = 0,219 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: середня активність електроліту $0,0148 \text{ моль/дм}^3$. Загальна активність електроліту $0,219 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

Приклад 3.

Розрахувати середній коефіцієнт активності розчину, який містить $0,001 \text{ моль/дм}^3 \text{ ZnCl}_2$ при $298,2 \text{ К}$, скориставшись граничним законом Дебая-Гюккеля.

Граничний закон Дебая-Гюккеля при температурі $298,2 \text{ К}$ має вигляд:

$$\lg f_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{J}$$

Розраховуємо іонну силу розчину

$$J = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot 1^2) = 0,003.$$

Звідси

$$\lg f_{\pm} = -0,51 \cdot (2 \cdot 1)(0,003)^{1/2} = -0,0561$$

$$f_{\pm} = 0,879.$$

Відповідь: середній коефіцієнт активності $0,001 \text{ моль/дм}^3 \text{ ZnCl}_2$ при $298,2 \text{ К}$ дорівнює $0,879$.

4 Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначити іонну силу водного розчину, який містить $0,015 \text{ моль/дм}^3$ CdSO_4 і $0,25 \text{ моль/дм}^3$ H_2SO_4 .
2. Визначити іонну силу водного розчину, який містить $0,35 \text{ моль/дм}^3$ ZnCl_2 і $0,25 \text{ моль/дм}^3$ CuSO_4 .
3. Визначити іонну силу водного розчину, який містить $0,2 \text{ моль/дм}^3$ NiSO_4 і $0,75 \text{ моль/дм}^3$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
4. Чому дорівнює іонна сила водного розчину, який містить $0,025 \text{ моль/дм}^3$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$?
5. Іонна сила водного розчину KCl дорівнює $0,2$. Яку концентрацію має розчин BaCl_2 тієї ж іонної сили?
6. Визначити середню і загальну активність розчину, який містить $0,01 \text{ моль/дм}^3$ нітрату лантану, якщо його середній коефіцієнт активності дорівнює $0,570$.
7. Середні коефіцієнти активності KCl ($0,003 \text{ моль/дм}^3$) і BaCl_2 ($0,001 \text{ моль/дм}^3$) у водних розчинах становлять $0,94$ і $0,88$ відповідно. Припускаючи, що коефіцієнти активності окремих іонів в розчині KCl однакові і залежать тільки від іонної сили розчину, визначити коефіцієнт активності іону Ba^{2+} у розчині BaCl_2 .
8. Скориставшись першим наближенням теорії Дебая-Гюккеля, визначити коефіцієнти активності іонів K^+ , Al^{3+} і SO_4^{2-} у водному розчині сульфату алюмокалію.
9. Вибрати із запропонованих електролітів ті, які підпадають під умови застосування граничного закону Дебая-Гюккеля, і розрахувати для них середні коефіцієнти активності при температурі $298,2 \text{ К}$: ZnSO_4 ($0,0015 \text{ моль/дм}^3$), NaCl ($0,001 \text{ моль/дм}^3$), AgNO_3 ($0,015 \text{ моль/дм}^3$), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,0003 \text{ моль/дм}^3$), HBr ($0,0007 \text{ моль/дм}^3$), NaCN ($0,05 \text{ моль/дм}^3$), CH_3COOH ($0,001 \text{ моль/дм}^3$), LiOH ($0,001 \text{ моль/дм}^3$).

Контрольні запитання

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. Область використання.

Навчальне видання

Методичні вказівки

до практичних занять з теоретичної електрохімії
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Укладачі:

ТУЛЬСЬКИЙ Геннадій Георгійович
АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна
ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск проф. Тульський Г. Г.
Роботу рекомендував до друку проф. Штефан В. В.

В авторській редакції

План 2023 р., поз. 127

Підп. до друку __.__.2023.

Гарнітура Times New Roman.

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Самостійне електронне видання