



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.А.НАВОИ  
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

## **Физическая химия.**

Курс лекций по электрохимии.

Подготовлено: доц. кафедры физической  
химии и химической экологии  
Васина С.М.

Самарканд 2013г

## **Аннотация.**

Данные лекционные материалы содержат основные теоретические основы электрохимии. Представленный курс читается на 2 курсе химического отделения естественного факультета. Может быть полезен при организации самостоятельной работы студентов, изучающих основы электрохимии, а также молодым преподавателям.

# Содержание

- ЛЕКЦИЯ 1.** ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ.
- ЛЕКЦИЯ 2.** КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ.
- ЛЕКЦИЯ 3.** ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
- ЛЕКЦИЯ 4.** ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
- ЛЕКЦИЯ 5.** НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
- ЛЕКЦИЯ 6.** ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ.
- лекция 7.** Электролиз растворов и расплавов электролитов.
- ЛЕКЦИЯ 8.** ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ.
- ЛЕКЦИЯ 9.** ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.
- ЛЕКЦИЯ 10.** КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ.
- ЛЕКЦИЯ 11.** ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЕГО РОЛЬ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ.
- ЛЕКЦИЯ 12.** ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ.
- ЛЕКЦИЯ 13.** ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ.
- ЛЕКЦИЯ 14.** КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.

## ЛЕКЦИЯ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Электрохимия, ионика, электродика, окислительно-восстановительные реакции; электрохимические реакции, анод, катод, проводники I и II рода; электродный процесс; электролизер; гальванический элемент.*

**Основные понятия электрохимии. Этапы развития электрохимии. Химический и электрохимический способы осуществления окислительно-восстановительной реакции. Электрохимическая цепь и ее компоненты. Определение теоретической электрохимии.**

### **Введение. Предмет и содержание.**

Электрохимия - это наука, изучающая ионные системы (ионика) и процессы и явления, протекающие на границе электролит-металл или полупроводник (электродика).

Предметом ионики является строение растворов и расплавов электролитов, их электропроводимость и другие свойства, предметом электродики - строение двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела фаз электролит-металл, электрохимическая термодинамика, изучающая равновесие на границе раздела, и электрохимическая кинетика, или кинетика электродных процессов, рассматривающая закономерности, которым подчиняется скорость процессов на границе раздела и механизм протекающих при этом реакций.

Таким образом, **электрохимия - это отрасль химической науки , изучающая условия и механизм химического превращения частиц реагирующего вещества в электролитах и на межфазных границах с**

**выделением во внешнюю цепь либо поглощением (от внешнего источника тока) электронов.**

В настоящее время во многих отраслях промышленности при проведении важнейших технологических операций применяют электрохимический метод. Глубокие исследования механизма и природы электродных процессов, проведенные за последние десятилетия, вскрыли новые пути использования этого метода. Было установлено, что с помощью электрохимии могут быть проведены многие реакции, не осуществляемые или с трудом осуществляемые другими известными способами.

Развитие отечественной электрохимии началось с выдающихся исследований Петрова В.В. по электролитическому разложению воды и других жидкостей (1801 г.). Вскоре (1805 г.) Гротгус Ф.Ф. разработал теорию электропроводности растворов (переход протонов от ионов к молекулам воды). В 1865 г. Менделеев создал химическую теорию растворов. Коновалов Д.П. одним из первых применил термодинамический метод для изучения растворов.

В 1902 г. Каблуков И.А. создал первый в России учебник электрохимии, а в 1921 г. Федотьев П.П. издал 1 учебник технической электрохимии, сыгравший большую роль в подготовке кадров.

В России было сделано много крупных открытий не только в области теории электрохимии, но и в приложении этой теории к практическим задачам. Так, в 1837 г. Якоби открыл гальванопластику - осаждение металлов на непроводящих телах. Это открытие привело к развитию многих других методов электроосаждения металлов. Багратион П.Р.(1884 г.) изобрел “сухой элемент”, Сосновский (1866 г.) и Яблочков (1884 г.) предложили ряд новых химических источников тока. Впервые электрохимия была применена в технологии неорганических веществ в 1879 г. Ващуком и Глуховым.

Создана большая школа электрохимиков, которая занимает одно из ведущих мест в мировой науке. Предметом исследования ученых явились процессы, протекающие на границе фаз. Основоположником этой школы являлся Фрумкин А.Н., который впервые установил, что наиболее полное представление о строении двойного слоя на поверхности металла, погруженного в раствор, можно получить, наблюдая электрокапиллярные явления. Большой вклад в развитие электрохимической кинетики сделали Дамаскин Б.Б., Левин А.И., Проскурин М.Н., Левиг В.Г., Есин О.А., Стромберг А.Г., Шумилова Н.А., Иора З.А. и др.

Открытие и разработка новых законов электрохимической кинетики привели к возникновению принципиально новых технологических процессов с получением ценнейших продуктов. Этому способствовало развитие высокотемпературной электрохимии, электрохимии органических соединений, а также использование неводных и твердых электролитов. Электрохимический метод отличается от термохимических, пирометаллургических и других способов переработки сырья тем, что применение свойств вещества достигается с помощью электрического тока.

Современная электрохимическая промышленность имеет важное значение в народном хозяйстве. Так получение тяжелых цветных, легких, благородных и редких металлов, гальван. защитных, декоративных, антикоррозийных и др. покрытий, изыскание новых и совершенных химических источников электрической энергии, получение сплавов, хемотроники и т.д. - вот далеко не полный перечень областей производства, использующих электрохимический метод.

### **Основные понятия электрохимии.**

Чтобы создавать новые рациональные технологические схемы и сознательно совершенствовать технологию электрохимического производства, необходимо глубоко разбираться в существе и механизме наблюдаемых при электролизе

процессов, знать законы и особенности, сопровождающие превращение электрической энергии в химическую и обратно.

Любые окислительно-восстановительные процессы, в зависимости от условий проведения, могут сопровождаться переходом химической энергии в тепловую или электрическую. Обычно они являются результатом соударений реагирующих частиц, обеспечивающих возможность непосредственного перехода электронов от одной частицы к другой. Эти соударения обусловлены тепловым движением, и поэтому переходы электронов протекают хаотически, что и приводит к выделению энергии в виде теплоты. Элементарный акт такого процесса возможен лишь при условии, что энергия сталкивающихся частиц превышает некоторую минимальную величину. При этом энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ.

Для того, чтобы окислительно-восстановительный процесс сопровождался выделением не теплоты, а электрической энергии, необходимо создать такие условия, при которых электроны от одних частиц к другим переходили бы не хаотически, а в определенном направлении (т.к. электрический ток обусловлен направленным движением электронов). Необходимые условия возникают в электрохимических системах, состоящих из раствора (или расплава), участвующего в окислительно-восстановительной реакции электролита, и погруженных в него двух кусков металла (электродов), которые соединены между собой проводником I рода. Проводниками I рода называются твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока не вызывает переноса вещества в виде ионов. Электрический ток в проводниках I рода осуществляется потоком электронов. К ним относятся твердые и жидкие металлы, некоторые неметаллы (графит, сульфиды цинка и Pb).

К проводникам I рода, или электронным проводникам, относятся все металлы и их сплавы, графит, уголь, а также некоторые твердые окислы, карбиды и сульфиды металлов. Металлические проводники состоят из

положительно заряженных ионов и отрицательно заряженного “газа”, образованного коллективизированными электронами. Согласно электронной теории, протекание тока в проводниках I рода сопровождается различными физическими явлениями (нагревание, намагничивание и т.д.), но весьма редко приводит к химическим изменениям. Электропроводность таких проводников относительно очень высока и зависит существенно от волновых свойств электронов и от  $t^0$ . Установлено, что удельная электропроводность проводников I рода с ростом  $t^0$  уменьшается.

$$\kappa_t = \kappa_{18} \left[ 1 - \frac{d\kappa}{dt} (t - 18) \right]$$

$\kappa_t, \kappa_{18}$  - удельная электропроводность при  $t^0$  и  $18^\circ\text{C}$

Примеси также обычно снижают электропроводность проводников I рода.

В таких системах электроны от одной реагирующей частицы к другой переходят не при их столкновениях, а косвенным путем: восстанавливающаяся частица отнимает электроны от одного из металлических электродов, в то время как окисляющаяся отдает свои электроны другому электроду. В проводнике, соединяющем электроды при этом возникает постоянный электрический ток (внешняя цепь). Аналогично электрический ток от внешнего источника может вызывать окислительно-восстановительный процесс в растворе (или расплаве). Иначе раствор электролита называется проводником II рода. Все вещества, прохождение через которые электрического тока вызывает передвижение веществ в виде ионов и химические превращения в местах входа и выхода тока (электрохимические реакции) называются проводниками II рода.

В проводниках II рода электрический ток переносится положительными и отрицательными зарядами (ионами). Они обладают

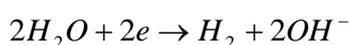
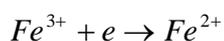
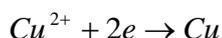
значительно меньшей проводимостью, чем проводники I рода. Их электропроводность возрастает с ростом  $t^0$  :

$$\kappa_t = \kappa_{18} \left[ 1 + \frac{d\kappa}{dt} (t - 18) \right]$$

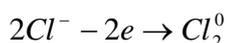
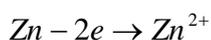
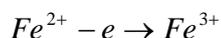
Таким образом, электрохимическая реакция осуществляется в результате двух одновременно протекающих процессов на границе раздела между электродами (проводник I рода) и раствором (или расплавом) (проводник II рода). Эти процессы обусловлены вторым электронным слоем на указанных границах.

**Электрод, на котором происходят процессы приобретения реагирующими частицами раствора (расплава) электронов, т.е. процессы восстановления, называется катодом.** При этом частицы теряют полностью или частично изменяют свой заряд.

Примерами катодных реакций могут служить:



**Анодом называют электрод, на котором протекают реакции с потерей электронов частицами вещества, т.е. реакции окисления.**



Следует различать понятия - **электродный процесс** и **электрохимическая реакция**. Под электродным процессом подразумевается вся совокупность явлений - электрохимических, химических, адсорбционных и диф-ных, которые происходят при пропускании электрического тока через раствор (расплав) и через границу фаз электрод-электролит. Понятие же электрохимическая реакция определяет собой собственно взаимодействие

между частицами реагирующего вещества (ионами, атомами и молекулами) и электронами.

В противоположность химическим реакциям, идущим в объеме раствора электрохимические реакции протекают в тончайшем поверхностном (двойном электрическом) слое. Эти реакции также происходят в слое адсорбированных на поверхности электрода частиц. Процессы в адсорбционном слое также являются гетерогенными. Здесь материал электрода, отличающийся некоторыми специфическими физико-химическими характеристиками, выполняет роль Кт. В какой-то мере, следовательно, электрохимические реакции приближаются к процессам гетерогенного катализа. Однако для этих реакций характерно значительное затруднение развития большой электродной поверхности в малом объеме реакционного пространства. Это связано с тем, что к электроду подводится или отбирается от него электрический ток весьма большой плотности. Поэтому одним из важнейших условий осуществления электрохимического процесса является соблюдение оптимального соотношения между рабочей поверхностью электродов и объемом электролита, т.е.

$$K = \frac{S_{\text{электр}}}{V_{\text{Электролита}}}$$

Характерной особенностью электрохимических реакций, определяющей закономерности ее кинетики, является то, что энергия активации, необходимая для протекания электрохимических реакций, существенно отличается от энергии активации обычного химического процесса, так она зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от материала электрода и величины его потенциала.

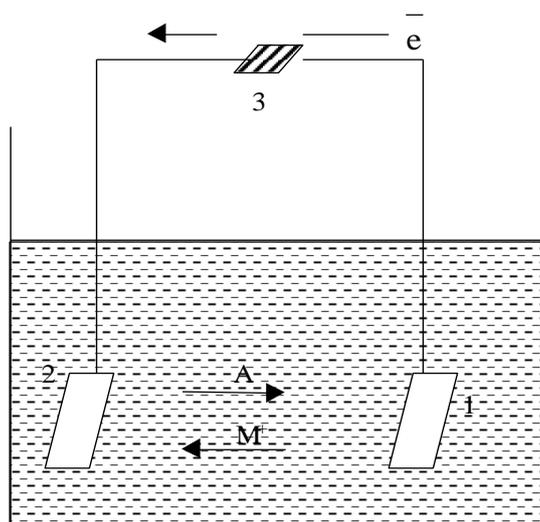
**Процесс восстановления или окисления на электродах компонентов, составляющих электролит, сопровождается приобретением или потерей электронов частицами реагирующего**

**вещества в результате электрохимических реакций, называется электролизом.** Для осуществления электролиза необходима электрохимическая система (ячейка), которая состоит из следующих компонентов:

1). Раствора, расплава, твердого электролита - проводника II рода, в котором реагирующие вещества диссоциированы на ионы;

2). По крайней мере, двух проводников I рода, погруженных в электролит - электродов;

3). Электронного проводника (I рода), соединяющего электроды между собой либо с внешним источником тока (внешняя цепь).



1- анод  
(положительный  
полюс);  
2- катод  
(отрицательный  
полюс);

3- источник или потребитель тока.

Как видно, при этом во внешней цепи всегда находится либо источник электрического тока, либо какой-то потребитель электрической энергии.

В том случае, если химическая реакция в ячейке будет протекать с выделением электрической энергии во внешнюю цепь, ячейка называется химическим источником электрической энергии или гальваническим элементом, если же химический процесс сопровождается поглощением электрической энергии от внешнего

**источника тока,- ячейку называют электромуфом или электролитической ванной.**

Т.к. течение электрохимической реакции связано с переносом определенного количества электричества под действием разности потенциалов, то работу электролитической ванны можно записать:

$$W_B = Q V,$$

а источника тока-элемента:

$$W_э = Q E$$

В случае, когда фактор емкости связан с прохождением некоторого количества электричества через границы катод-электролит, обозначим его  $Q_k$ , анод-электролит  $Q_a$  и собственно электролит  $Q_э$ , нетрудно заметить, что  $Q_k=Q_a=Q_э=Q_{\text{внеш цепи}}$ . Кроме того  $Q=I \cdot \tau$ .

Фактор напряженности или интенсивности  $E$  и  $V$  связан со скачками потенциалов на положительных ( $\phi_+$ ) и отрицательных ( $\phi_-$ ) полюсах элемента, либо в ванне на границе анод-электролит ( $\phi_a$ ), катод-электролит ( $\phi_k$ ) и падением напряжения внутри электролита.

Таким образом,  $E$  и  $V$  представляют собой алгебраические суммы:

$$E=(\phi_+ - \phi_-)-\varepsilon_э \quad \text{и} \quad V=(\phi_a - \phi_k)-\varepsilon_э,$$

в которой учитывается суммарное падение напряжения электрического поля или компонент напряжения электрического поля в каком-либо направлении.  $E$  и  $V$  всегда положительны.

Выражая работу электрического тока через количественный фактор  $Q$  и фактор интенсивности через  $E$  и  $V$  можно определить единицы измерения.

Единица силы тока - А, есть величина неизменяющегося тока, который, будучи поддерживаемым в двух параллельных проводниках бесконечной

длины ничтожно малого круглого сечения, расположенных на расстоянии 1 м один от другого в вакууме, приводит к появлению между проводниками силы, равной  $2 \cdot 10^{-7}$  единиц силы на каждый метр длины (1 А = 0,1 абс эл. ед.)

Единица работы - дж

Единица мощности - вт

Единица количества электричества - **1 к (А сек)** - есть количество электричества, протекающее через поперечное сечение проводника в течение 1 сек при неизменяющемся токе в 1 А.

Единица разности электрических потенциалов, электрическое напряжение, э.д.с. - вольт (В) - **разность потенциалов между двумя точками линейного проводника, по которому проходит неизменяющийся электрический ток в 1 А, когда мощность, развиваемая между этими точками, равна 1 вт.**

Закон Ома  $I = \frac{V}{R} = \frac{E}{R}$  лежит в основе определения единиц, применим к электрохимическим системам.

### **Вопросы для самоподготовки:**

1. Что изучает электрохимия?
2. Чем отличается окислительно-восстановительный процесс от электрохимического?
3. Дайте определение проводникам I и II рода?
4. Приведите примеры проводников I и II рода и дайте характеристику.
5. Какой электрод называется катодом?
6. Какой электрод называется анодом?
7. Приведите примеры катодных и анодных реакций.

8. Приведите характерные особенности электрохимических реакций, определяющие закономерности ее кинетики.
9. Какой процесс называют электрохимическим? Чем отличаются понятия электрохимический процесс и электрохимические реакции?
10. Дайте определение “гальванический элемент” и “электролизер”

### **Литература:**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. II, М., “Химия”. 1966, с.149-206.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 262-283.

## ЛЕКЦИЯ 2. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

*Теория Аррениуса, закон разведения Оствальда, константа диссоциации, недостатки теории Аррениуса*

### **Экспериментальные доказательства существования ионов в растворах электролитов. Основные положения и недостатки теории Аррениуса.**

В законченном виде представления о том, что растворы электролитов содержат свободные ионы не сразу утвердилось.

Существенный шаг к современному представлению о строении растворов электролитов был сделан Фарадеем в 30-х годах XIX в. Фарадей один из первых указал на возможность диссоциации электролита на ионы. Однако, по его мнению, это явление происходит только под влиянием электрического поля. Отсюда и буквальный смысл термина “электролит”, предложенного Фарадеем, который в переводе с греческого означает “разлагаемый электричеством”. Возникшие в результате такого разложения ионы, устремляясь к электродам под действием электрического взаимодействия, переносят ток через раствор. В дальнейшем оказалось, что представления Фарадея об образовании ионов под действием электрического поля оправдываются в растворах, слабых электролитах при очень больших напряженностях поля. Так, например, при напряженности поля  $X \sim 50$  Мв/м диссоциация слабого электролита становится практически полной. Однако частично или полностью диссоциация электролита в растворе происходит и без всякого наложения поля. Об этом свидетельствуют следующие группы

явлений, обнаруженные различными исследователями при изучении растворов электролитов.

**1. Осмотическое давление.** Как следует из теории растворов, в достаточно разбавленных растворах осмотическое давление  $\pi$  связано с молярной концентрацией с уравнением:

$$\pi = c R T$$

где R- газовая постоянная, T- абсолютная t.

Для растворов неэлектролитов это уравнение (сахар в H<sub>2</sub>O), хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для растворов электролитов экспериментальные значения  $\pi$  оказывается больше рассчитанного. Для формального учения этого явления был введен изотонический коэффициент Вант-Гоффа  $i$  и соотношение для осмотического давления в растворах электролитов записывали:  $\pi = i c R T$ , где  $i > 0$ . Сопоставление формул наталкивало на мысль, что общее число частиц в растворах электролитов выше, чем в растворах неэлектролитов той же молярной концентрации.

**2. Давление пара над растворами.** Растворенное вещество снижает давление паров жидкости над раствором по сравнению с чистым растворителем ( $\Delta p$ ). В достаточно разбавленном растворе  $p$  можно рассчитать:

$$\Delta p = \frac{P_0 M_0}{1000} \cdot C$$

где  $P_0$  - давление пара над чистым растворителем;

$M_0$  - молекулярная масса растворителя.

Как и в опытах по осмотическому давлению, экспериментальные значения  $\Delta p$  в растворах электролитов заметно превышают рассчитанные по формуле, в то время как для растворов неэлектролитов наблюдается хорошее согласие теории и опыта. Предположение о большем числе частиц в растворе

электролита, т.е. введение в формулу коэффициента  $i > 1$ , позволило устранить это противоречие.

### 3. Криоскопические и эбуллиоскопические измерения.

Добавление растворенного вещества вызывает понижение  $t^0$  замерзания ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) и повышение  $t^0$  кипения ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) раствора по сравнению с чистым растворителем. В достаточно разбавленных растворах величины  $\Delta T_{\text{зам}}$  и  $\Delta T_{\text{кип}}$  можно связать с числом растворенных частиц:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_0}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_0}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пар}}}$$

где  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  -  $t^0$  плавления и кипения растворителя,

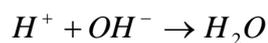
$\Delta H_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пар}}$  - скрытые теплоты его плавления и парообразования.

Измерения  $t^0$  замерзания и  $t^0$  кипения растворов электролитов показали, что  $\Delta T_{\text{зам}}$  и  $\Delta T_{\text{кип}}$  заметно превышают рассчитанные по формулам, а также экспериментальные данные для растворов неэлектролитов той же молярной концентрации

**4. Тепловой эффект реакции нейтрализации.** Тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в разбавленных растворах практически не зависит от химической природы кислот и оснований. Например, для 2-х реакций:



Изменения энтальпии одинаковы  $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 57,3$  кДж/моль (при  $t^0 = 20^\circ\text{C}$ ), хотя природа реагирующих веществ и продуктов реакции совершенно различны. В то же время представление о диссоциации кислот и оснований позволило бы свести реакции к одному и тому же процессу:



который сопровождается вполне определенным тепловым эффектом.

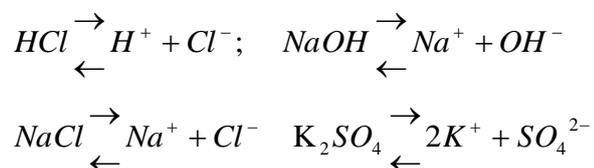
### 5. Параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью.

Чем больше электропроводность кислоты при данной концентрации, тем более сильный каталитический эффект она оказывает на процесс гидролиза сложных эфиров. Этот параллелизм нельзя объяснить с точки зрения теории Фарадея, поскольку согласно этой теории, электропроводность связана с возникновением ионов под действием электрического поля, тогда как гидролиз эфиров исследуется в отсутствие поля. С другой стороны, при допущении о самопроизвольной диссоциации кислот и электропроводность раствора кислоты, и ее каталитическое действие можно связать с одним общим фактором - концентрацией ионов  $H^+$ .

Рассмотренные экспериментальные факты послужили основой для теории электролитической диссоциации, которая была сформулирована в 1857 г. Аррениусом.

Теория Аррениуса включала основные положения :

1. При растворении молекул неорганических и органических кислот, оснований и солей диссоциируют на ионы:



Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из групп атомов. Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа. Физические причины, которые приводят к диссоциации электролитов, в теории Аррениуса не рассматривались. Не обсуждался так же вопрос о том,

почему заряженные частицы, на которой должны были бы распространяться законы электростатики, не взаимодействуют друг с другом в растворах.

2. Диссоциация молекул на ионы является не полной, т.е. не все молекулы электролита, а лишь некоторая их доля  $\alpha$ , названная степенью диссоциации, распадается на ионы: доля молекул  $= (1-\alpha)$  остается недиссоциированной. Таким образом, при диссоциации одной молекулы электролита образуется  $\nu$  ионов, то концентрация ионов в растворе оказывается равной  $\nu\alpha c$ , а концентрация недиссоциированных молекул  $(1-\alpha)c$ . Следовательно, общая молярная концентрация частиц в растворе составит  $(1-\alpha)c + \nu\alpha c = c[1+\alpha(\nu-1)]$ . Выражение  $[1+\alpha(\nu-1)]$  показывает, во сколько раз увеличивается общая молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита, т.е. эквивалентно по своему физическому смыслу изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа. Поэтому по теории Аррениуса

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

Поскольку  $\nu > 1$ , а  $\alpha > 0$ , то  $i > 1$  и уравнение (\*) позволяет дать разумное объяснение экспериментальным данным по осмотическому давлению, по изменению давления пара над растворами, а также по снижению  $t^0$  замерзания и по повышению  $t^0$  кипения в растворах электролитов.

3. К процессу электролитической диссоциации применим закон действия масс. Так, если в результате диссоциации молекулы электролита МА получается 1 катион и 1 анион  $MA \xrightarrow{\quad} M^+ + A^-$ , то  $[MA] = c(1-\alpha)$ ;  $[M^+] = [A^-] = \alpha c$  и для константы электролитической диссоциации  $K$  по теории Аррениуса получаем:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

По теории Аррениуса константа  $K$  является постоянной для данного электролита. Поэтому можно рассчитать степень диссоциации в зависимости от концентрации электролита. Решая уравнение учитывая, что  $\alpha > 0$ , получаем:

$$\alpha = (\sqrt{K^2 + 4Kc} - K) / 2c$$

Исходя из уравнения при  $c \rightarrow 0$  или при  $K \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ , т.е. электролит становится полностью диссоциированным. С другой стороны, при малых константах диссоциации и при не очень низких концентрациях электролита, когда  $K^2 \ll 4Kc$ ,

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}$$

Эти соотношения применимы только для растворов симметричных бинарных электролитов, когда 1 молекула электролита дает 1 катион и 1 анион. Если же электролит имеет несимметричный валентный тип или имеется смесь электролитов, то математические соотношения, описывающие закон действия масс и вытекающие из них следствия усложняются.

Теория Аррениуса позволила легко трактовать любые явления, связанные с ионными равновесиями и легла в основу качественного и количественного анализа.

### **Недостатки классической теории электролитической диссоциации.**

Наряду с положительными сторонами, теория Аррениуса имела 2 существенных недостатка.

Первый был связан с тем, что теория игнорировала взаимодействие ионов с диполями  $H_2O$  или другого растворителя, т.е. ион-дипольное взаимодействие. А именно это взаимодействие является физической основой образования ионов в растворе при растворении электролита. Таким образом, без учета ион-дипольного взаимодействия нельзя было объяснить процесс

образования ионов и устойчивость ионных систем. И теория Аррениуса оставляла открытым вопрос о причинах электролитической диссоциации.

Второй недостаток связан с игнорированием ион-ионного взаимодействия. Ионы рассматривались как частицы идеального газа, а, следовательно, не учитывалось обусловленное кулоновскими силами притягательное взаимодействие катионов и анионов и отталкивательное взаимодействие одноименно заряженных ионов. Пренебрежение ион-ионным взаимодействием приводило к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса.

Игнорирование взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя являлось основным объектом критики теории Аррениуса. В частности, в противоположность Аррениусу и Вант-Гоффу, которые рассматривали растворы как механическую смесь молекул  $H_2O$  с молекулами и ионами электролита, Менделеев говорил о химическом взаимодействии, за счет которого образуются жидкие непрочные соединения в состоянии диссоциации. Попытки количественно учесть ион-дипольные и ион-ионные взаимодействия привели к формированию современных теорий растворов электролитов.

#### **Вопросы для самоподготовки:**

1. Приведите экспериментальные предпосылки создания теории Аррениуса.
2. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
3. В чем основные недостатки теории Аррениуса?

#### **Основная литература:**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 264-268.

## ЛЕКЦИЯ 3. ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Энергия кристаллической решетки; цикл Борна; сила электростатического притяжения; сила отталкивания. Энергия сольватации; уравнение Борна-Бьеррума; реальная и химическая энергия сольватации*

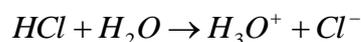
**Механизмы образования растворов электролитов. Энергия кристаллической решетки. Энергия сольватации. Реальная и химическая энергия сольватации.**

### **Механизм образования растворов электролитов**

Термин «электролитическая диссоциация» подразумевает образование ионов в растворе при распаде нейтральных молекул растворяемого вещества. Однако фактически часто ионы существуют уже до растворения. Так, например, твердый NaCl представляет собой кристалл, построенный из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При растворении NaCl происходит разрушение кристалла за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя. Чтобы доказать это, нужно рассчитать энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки и сопоставить ее с энергией сольватации, т.е. с выигрышем энергии за счет взаимодействия ионов с растворителем. Если эти энергии окажутся одного порядка, то вывод о разрушении кристаллической решетки соли за счет ион-дипольного взаимодействия можно считать правильным.

В ряде случаев раствор электролита действительно получается при растворении вещества, состоящего из нейтральных молекул.

Так при растворении в воде газообразного хлористого водорода получается раствор сильного электролита - HCl кислоты. Однако и здесь дело сводится не к диссоциации молекул HCl, а к их химическому взаимодействию с молекулами H<sub>2</sub>O

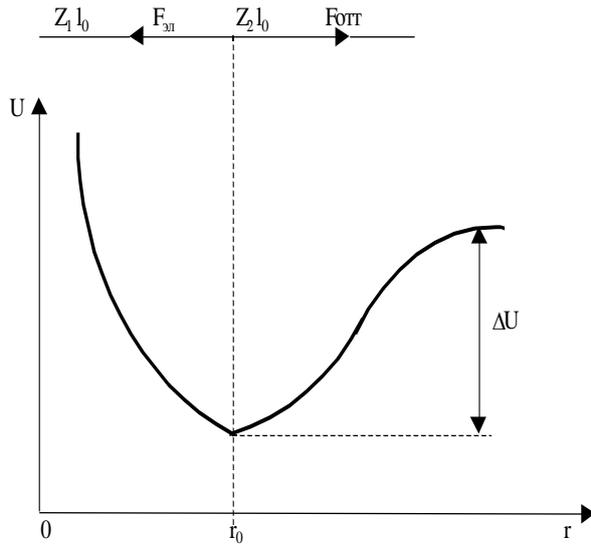


при которой протон переходит от молекулы HCl к молекуле H<sub>2</sub>O с образованием иона гидроксонил. Кроме того, образовавшиеся ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> вступают в ион-дипольное взаимодействие с избыточными молекулами H<sub>2</sub>O. Таким образом, при образовании раствора HCl кислоты энергия, необходимая для разрыва химической связи H-Cl (432 кДж/моль), компенсируется энергией связи протона с молекулой воды в ионе гидроксонил и энергией гидратации ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Таковы 2 основных механизма образования растворов электролитов.

### **Энергия кристаллической решетки.**

Энергия кристаллической решетки представляет собой работу, которую нужно затратить для разрушения решетки, т.е. для разведения составляющих ее ионов на бесконечно большое расстояние в вакууме. Энергия кристаллической решетки рассчитывается на моль исследуемого вещества. Для оценки этой энергии воспользуемся модельным методом, который предложен Борном. Рассмотрим 2 противоположно заряженных иона, составляющих данную кристаллическую решетку, которые имеют абсолютные заряды  $z_1e_0$  и  $z_2e_0$  и находятся друг от друга на расстоянии «r». Силу электростатического взаимодействия (притяжения) между этими ионами можно определить по формуле закона Кулона:

$$F_{эл} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$



где  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума. ( $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-19}$  ф/м) Можно предположить, что первый ион закреплен в положении  $r=0$ , а сила  $F_{эл}$  действует на второй ион в направлении первого иона. Поскольку направление силы  $F_{эл}$  противоположно направлению оси  $r$ , то  $F_{эл} < 0$ . Одновременно на ионы действует сила отталкивания  $F_{отт.}$ ,

обусловленная взаимодействием электронных оболочек и не позволяющая ионам бесконечно близко подойти друг к другу.

Предположим, что силы  $F_{отт.}$  Также приложена ко второму иону (рис. ). Поскольку направление силы совпадает с направлением оси  $r$ , то  $F_{отт.} > 0$ . Силу  $F_{отт.}$  Можно представить

$$F_{отт.} = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2)$$

где  $B$  и  $n$  - константы, причем  $n > 1$ . Таким образом, суммарная силы взаимодействия ионов

$$F = F_{эл} + F_{отт} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (3)$$

Поверхности определению,  $F = -dv/dr$ , где  $v$  - потенциальная энергия системы. Поэтому, интегрируя величину  $F$  от равновесного расстояния ( $r_0$ ) между ионами в кристаллической решетке до  $r = \infty$ , можно найти изменение потенциальной энергии  $\Delta U$ , соответствующее удалению этих рассмотренных ионов на бесконечно большое расстояние (рис. ):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left( -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n} \quad (4)$$

Константу В можно рассчитать по уравнению (3), т.к. в равновесном состоянии, когда  $r=r_0$ ,  $F=0$ . Следовательно,

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}$$

и уравнение (4) можно записать:

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5)$$

Формула (5) получена для данной пары ионов. Чтобы перейти к энергии кристаллической решетки, рассчитываемой на моль вещества, необходимо умножить  $\Delta U$  на число Авагадро  $N_A$  и учесть взаимодействие между всеми ионами, которые определяются их взаимным расположением в объеме решетки. Последняя поправка эквивалентна введению еще одного множителя А - константы Моделунга, который рассчитывается как сумма ряда и зависит от типа кристаллической решетки. Например, для NaCl:

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots = 1,7476$$

Таким образом, модель Борна для энергии кристаллической решетки приводит к формуле:

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (6)$$

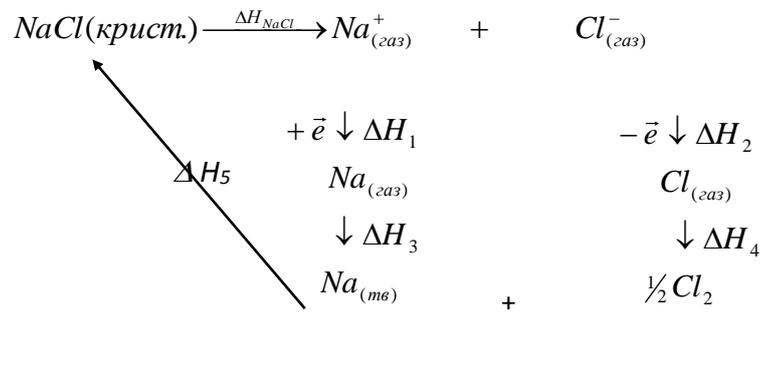
Рентгеноструктурный анализ позволяет установить геометрию кристаллов и определить параметры А и  $r_0$ . Константа n обычно рассчитывается из данных поверхности сжимаемости кристаллов по формуле:

$$n = 1 + \frac{18r_0^4}{\beta A e^2} \quad (7)$$

где  $\beta$  - коэффициент сжимаемости. Для NaCl получено  $n=7,5$  для других солей значение  $n$  колеблется в пределах от 5 до 12.

Расчет поверхности формуле (6) показывает, что для NaCl энергия кристаллической решетки  $=7,624 \cdot 10^5$  Дж/моль  $\approx 762$  кДж/моль столь же значительные величины и для других солей.

Для оценки точности формулы (6) представляет интерес сопоставить  $\Delta G_{NaCl}$  с изменением энтальпии в ходе разрушения кристаллической решетки NaCl  $\Delta H_{NaCl}$ . Величина  $\Delta H_{NaCl}$  можно определить при помощи следующего термодинамического цикла:



Значение  $\Delta H$  в I приближении может приравняться потенциалу ионизации Na, взятому с обратным знаком. Изменение энтальпии  $\Delta H_2$  также  $\sim$  определяется сродством к электрону атома  $Cl_2$ . Величина  $\Delta H_3$  соответствует тепловому эффекту при конденсации газообразного натрия, а  $\Delta H_4$  - тепловому эффекту при сжигании метал. Na в атмосфере газообразного  $Cl_2$ . Экспериментально найдено, что

$$\Delta H_1 = -496$$

$$\Delta H_2 = 365$$

$$\Delta H_3 = 109$$

$$\Delta H_4 = -121$$

$$\Delta H_5 = -411 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку в замкнутом термодинамическом цикле поверхности закону Гесса  $\sum \Delta H_i = 0$ , то

$$\Delta H_{NaCl} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль}$$

Учитывая данные поверхности теплоемкости NaCl, можно оценить произведение  $T \Delta S$ , которое при 25°C составляет примерно 15 кДж/моль. Таким образом, для энергии кристаллической решетки NaCl  $\Delta G_{NaCl} = 757$  кДж/моль, что хорошо согласуется с величиной, рассчитанной поверхности формуле (6).

Итак, образование ионов при разрушении кристаллической решетки требует затраты очень большой энергии. Если бы эта энергия не компенсировалась энергией сольватации, то степень диссоциации практически равнялась бы нулю. Константа диссоциации NaCl в водном растворе при этом составила  $k \sim 10^{-128.8}$  моль/л, и следовательно, для 0,01 м растворе

$$\alpha \approx \sqrt{C/c} \approx 10^{-63.4}$$

Этот результат показывает, что возражения противников теории Аррениуса, игнорировавшей ион-дипольного взаимодействия, вполне обоснованы.

### Энергия сольватации

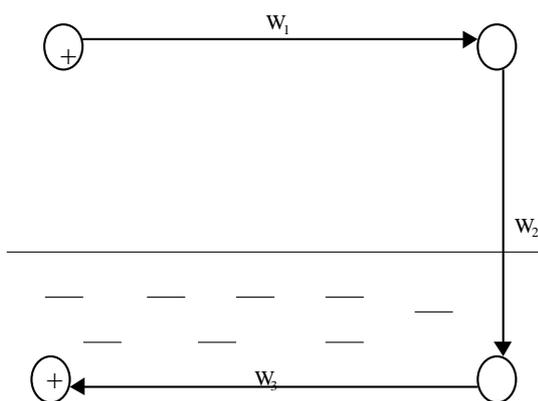
Энергия сольватации представляет собой выигрыш в энергии, которая получается при перенесении моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель. При этом предполагается, что такой выигрыш энергии не включает электростатического взаимодействия ионов, которое неизбежно сказалось бы уже при введении в растворитель II и каждого последующего иона. Чтобы избежать этого осложнения, раствор нужно поддерживать электронейтральным, т.е. вводить в него соответствующее количество ионов

противоположного знака, а притягательное взаимодействие между катионами и анионами элиминировать достаточным разбавлением раствора.

Наиболее простая модель для оценки энергии сольватации предложена Борном. Согласно этой модели ион рассматривается как заряженный шарик радиусом  $r_i$ , а растворитель как сплошная однородная среда с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ .

Процесс переноса заряженного шарика из вакуума в среду разбивается на 3 этапа:

- 1) разряд шарика в вакууме;
- 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель;
- 3) зарядение шарика в среде.



При этом предполагается, что работа на II этапе  $W_2=0$ , а для расчета работы на 1 и 3 этапах ( $W_1$  и  $W_3$ ) используются основные законы электростатики. Так, согласно закону Кулона, силы взаимодействия зарядов  $q_1$  и  $q_2$  (с учетом знака), находящихся в среде

с диэлектрической постоянной  $\epsilon$  на расстоянии  $r$  равна:  $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2}$  (8)

Поэтому напряженность поля  $X$ , т.е. которая действует на заряд  $+1$ , находящийся в среде на расстоянии  $r$  от заряда  $q$ , составляет:

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (9)$$

Поскольку напряженность поля связана с электрическим потенциалом  $\phi$  формулой  $X=-d\phi/dr$ , то для потенциала на поверхности сферы радиуса  $r$ , получаем:

$$\varphi = -\int_{\infty}^{r_i} Xdr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{qdr}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i} \quad (10)$$

где нижний предел интегрирования соответствует выбору нулевого потенциала на бесконечно большом расстоянии от рассматриваемой сферы. Из уравнения (10) вытекает следующая формула для работы заряджения сферы:

$$W = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_i} \quad (11)$$

В соответствии с формулой (11) для работ  $W_1$  и  $W_3$  получаем выражения

$$W_1 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \quad W_3 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

где  $z_i e_0$  - заряд иона.

Учитывая, что свободная энергия сольватации  $\Delta G_s = N_A \sum_i W_i$ , выводим следующую основную формулу модели Борна:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (12)$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

то из уравнения (12) можно получить для энтальпии сольватации:

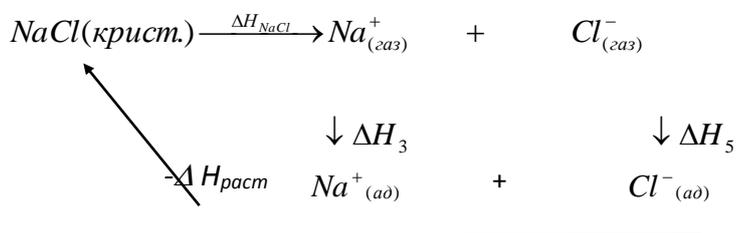
$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT}\right) \quad (13)$$

Уравнение (13) - уравнение Борна-Бьерфума.

Энергия гидратации, рассчитанные поверхности модели Борна, весьма значительны и вполне может обеспечить разрушение кристаллической

решетки при образовании растворов электролитов. Это наиболее важный качественный вывод из теории Борна, который показывает, что основной причиной образования и устойчивости растворов электролитов служит сольватация ионов.

Для количественной проверки теории сольватации Борна удобно воспользоваться следующим способом. Сложим энтальпии гидратации катиона и аниона (из табл.) и сравним с тепловым эффектом сольватации соответствующей соли, вычисленным из термодинамического цикла, Например:



где  $-\Delta H_{\text{расст}}$  тепловой эффект растворения, экстраполированный на бесконечно разбавленный раствор соли.

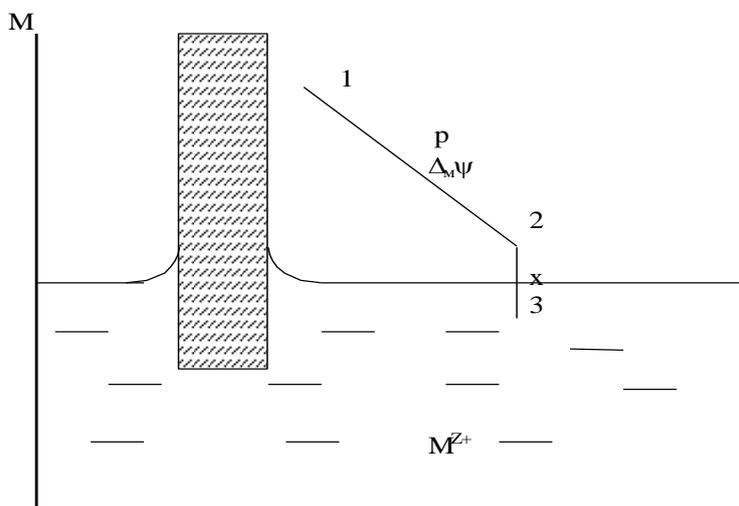
Из этого цикла для теплового эффекта сольватации

$$\Delta H_S^{\text{NaCl}} = \Delta H_S^+ + \Delta H_S^- = \Delta H_{\text{расст}} - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж / моль}$$

Аналогично можно рассчитать для других солей.

Рассчитанные поверхности Борну величины  $\Delta H_S^{(\text{соли})}$  значительно превышают соответствующие экспериментальные значения. Это указывает на весьма приближенный характер допущений, положенных в основу модели Борна. Поэтому были предприняты неоднократные попытки уточнить теорию сольватации Борна. Более сложные модели позволяют устранить различия между рассчитанными и экспериментальными величинами  $\Delta H_S^{(\text{соли})}$ . Однако при детальной проверке этих моделей встает задача экспериментального определения энергии сольватации отдельного иона, т.к.

при суммировании расчетных величин  $\Delta H_S^+$  и  $\Delta H_S^-$  ошибки, обусловленные недостатками модели могут компенсироваться.



## Реальная и химическая теория сольватации

Предположим, что металл  $M$  погружен в раствор соли этого металла и между электродом и раствором установилось электрохимическое равновесие. В этих

условиях работа переноса иона  $M^{Z+}$  через границу металл-раствор равна нулю. Между точкой 1 вблизи металла и точкой вблизи раствора существует измеряемая разность потенциалов  $\Delta_m^p \psi$  - вольта-потенциал металл-раствор. Мысленно совершим следующий циклический процесс. Испарим 1 моль атомов металла, что потребует затраты энергии  $\Delta G_{\text{субл}}$ . Ионизируем эти атомы в точке 1 вблизи поверхности металла, затратив на эту работу  $\Delta G_{\text{ион}}$ . Возникшие при этом электроны введем обратно в металл. Полученный за счет этого выигрыш энергии составит  $z\omega_e$ , где  $\omega_e$  - работа выхода электрона из металла. Ионы металла  $M^{Z+}$  из точки 1 переведем в точку 2. Поскольку между этими точками существует разность потенциалов  $\Delta_m^p \psi$ , то при этом будет затрачена работа  $N_A z e_0 \Delta_m^p \psi = z F \Delta_m^p \psi$ , где  $F = e_0 N_A$  число Фарадея

Далее ионы металла внесем в раствор. Соответствующими этому процессу энергетический эффект равен так называемый **реальной энергии сольватации** ионов  $M^{Z+} \Delta G_S^{\text{(реал)}}$ . Для завершения цикла перенесем ионы  $M^{Z+}$

из раствора в металл. В условиях электрохимического равновесия работа этого процесса равна нулю.

Поверхности закону Гесса

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} - z\omega_e + zF\Delta_M^p\psi + \Delta G_S^{\text{реал}} = 0.$$

И следовательно,

$$\Delta G_S^{\text{реал}} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + z\omega_e - zF\Delta_M^p\psi \quad (1)$$

Все величины в правой части уравнения (1) доступны экспериментальному определению и это открывает путь для расчета реальной энергии сольватации определенного вида ионов. Идея этого метода нахождения  $\Delta G_S^{\text{(реал)}}$  была выдвинута Фрумкиным. На границе воздух-раствор из-за определенной ориентации диполей растворителя возникает поверхностный потенциал  $\chi$ . Поэтому энергетический эффект, сопровождающий перенос заряженной частицы через границу воздух-раствор [точка 2 в точку 3], отражает не только ион-дипольное взаимодействие, но и электрическую работу, которая для моля ионов с зарядом  $z_i e_0$  равна  $N_a z_i e_0 \chi = z_i F \chi$ . **Изменение свободной энергии, обусловленное только взаимодействием ионов с диполями растворителя и отнесенное к молю ионов, называется химической энергией сольватации  $\Delta G_S^{\text{(хим)}}$ .**

Таким образом, между реальной и химической энергиями сольватации существует следующая связь:

$$\Delta G_S^{\text{(реал)}} = \Delta G_S^{\text{(хим)}} + z_i F \chi \quad (2)$$

Экспериментально можно определить только  $\Delta G_S^{\text{(реал)}}$  величины  $\Delta G_S^{\text{(хим)}}$  и  $z_i F \chi$  опытному определению недоступны. С другой стороны, все модельные методы расчеты дают  $\Delta G_S^{\text{(хим)}}$  и, следовательно, строгая экспериментальная проверка этих моделей невозможна. Поэтому необходимо добиться согласованности результатов в рамках различных модельных расчетов. Один

из способов такого согласования обычно основывается на чисто модельном расчете химической энергии гидратации иона. Другой способ состоит в разложении экспериментальной величины  $\Delta H_s^{(\text{соли})}$  на 2 слагаемых, причем правило, поверхности которому производится такое разложение основывается на другом модельном предположении. Однако величины  $\Delta G_s^{(\text{хим})}$  для одного и того же иона, рассчитанные разными методами, иногда отличаются более чем на 100 кДж/моль. При постоянной и известной величине  $\Delta G_s^{(\text{реал})}$  в соответствии с уравнением (2) это отвечает различием в поверхностных потенциалах, превышающим 1 В.

Эти различия значительно превосходят возможные ошибки современных модельных оценок  $\chi$ . Такие оценки для водных растворов показывают, что  $\chi \approx +0,1$  В. Поэтому в настоящее время наиболее точные значения  $\Delta G_s^{(\text{хим})}$  можно рассчитать по уравнению (2), используя опытные  $\Delta G_s^{(\text{реал})}$  и значение  $\chi$ , полученное на основе модельных оценок. Для водных растворов при условии, что  $\chi \approx 0,1$  В,  $z_i F_i \chi \approx 10 z_i$  кДж/моль, где  $z_i$  учитывает не только величину, но и знак иона.

В качественном согласии с моделью Борна химической энергии гидратации ионов падает с ростом радиуса иона. Однако, при одинаковых размерах катионов и анионов последние гидратируются сильнее. Это может быть объяснено асимметрией диполей воды благодаря которому положительный конец диполя ближе подходит к центру аниона, чем его отрицательный конец к центру катиона. Для более строгого учета эффекта асимметрии в современных моделях молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  рассматривается не как диполи, а как квадруполь.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Приведите основные механизмы образования растворов электролитов.

2. Что означает термин - «энергия кристаллической решетки»?
3. Совпадает ли величина «энергия кристаллической решетки» со значением «теплового эффекта кристаллической решетки»?
4. На основании каких экспериментальных данных может быть определена величина « $n$ »
5. Напишите уравнение Борна для теоретического расчета энергии кристаллической решетки.
6. Каким образом можно проверить справедливость рассчитываемой поверхности уравнению Борна величины?
7. Что означает термин «энергия сольватации»?
8. В чем различие «химической» энергии сольватации от «реальной»?
9. Каково соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta H$  сольватации.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 17-24
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1969. С.58-80, 1975. С.57-87.
3. Скоргелети В.В. Теоретическая электрохимия. Л. Химия, 1974, с.30-45.
4. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии II т. М., Химия, 1966. С.177-183.

## ЛЕКЦИЯ 4. ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

*Коэффициент активности; средняя активность; средний коэффициент активности; ионная сила раствора; теория Дебала-Гюккелля; потенциал ионной атмосферы; характеристическая длина; уравнения I, II, III приближения теории Дебала-Гюккелля.*

**Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов.**

**Понятие о среднем коэффициенте активности отдельных ионов и средней активности. Основные положения теории Дебала-Гюккелля.**

**Потенциал ионной атмосферы. Уравнения I, II и III приближения теории Дебала-Гюккелля.**

В связи с предположением о полной диссоциации силы электролитов необходимо было найти способ оценки свойств электролитов в растворах.

Новый прием для оценки свойств сильных электролитов был предложен американским ученым Льюисом; он предложил характеризовать отклонения свойств электролита от идеального состояния в растворе с помощью величин, которые он назвал коэффициент активности.

Смысл этого приема состоит в следующем. Известно, что теоретическое состояние вещества в идеальном растворе определена при помощи химического потенциала  $\mu$ , который равен:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C$$

Это уравнение является следствием приложения к растворам идеальных газовых законов. К реальным растворам это уравнение неприменимо, для них между  $\mu$  и  $C$  существует более сложная зависимость. Вид

функциональной зависимости для реальных растворов остается тем же, если вместо концентрации воспользоваться аргументом  $a$ :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

Величина  $a$  называется активностью. Она определяется экспериментально из термодинамических свойств растворов. Соотношение между активностью и концентрацией определяется коэффициентом активности:

$$f_a = \frac{a_i}{c}$$

где  $c$  - молярная концентрация раствора,  $a_i$  - активность.

Физический смысл коэффициента активности  $f_a$  может быть установлен следующим образом. Представим себе 2 граничных между собой раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, причем один из этих растворов идеальный, а другой - реальный. Поскольку в идеальном растворе взаимодействие между частицами растворенного вещества отсутствует, а в реальном оно имеется, то переход из одного раствора в другой требует некоторой затраты работы  $W$ . Согласно законам термодинамики, эта работа при  $P, t = \text{const}$  равна разности термодинамических потенциалов вещества в реальном ( $\Phi$ ) и в идеальном ( $\Phi'$ ) состоянии, т.е.

$$W = \Phi - \Phi'$$

Дифференцируя это уравнение по числу молей  $i$ -того компонента при  $t$  и  $P = \text{const}$  и числе молей остальных компонентов раствора  $n'$ , получим

$$\left( \frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{P, T, n'} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n'} - \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n'}$$

Величины, приведенные в правой части уравнения представляю собой химические потенциалы  $i$ -того компонента в реальном ( $\mu_i$ ) и в идеальном ( $\bar{\mu}_i$ ) растворах. Следовательно,

$$\mu_i - \bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'} \quad (1)$$

Но, как известно, для идеальных растворов

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln C \quad (2)$$

где  $\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал.

$a_i = f_a C_i$ , то для реальных растворов можно записать:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3)$$

откуда следует, что активность и химический потенциал, тесно связанные понятия. Формально говоря, можно вместо активности вычислять химический потенциал данного компонента в растворе поверхности одному из свойств раствора при данной концентрации его, а поверхности найденному потенциалу определить по соответствующим уравнением другие равновесные свойства раствора.

Но на практике удобнее пользоваться коэффициентом активности.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln f_{a_i} = \bar{\mu}_i + RT \ln f_{a_i} \quad (4)$$

и, следовательно,

$$\ln f_{a_i} = \frac{\mu_i - \bar{\mu}_i}{RT} \quad (5)$$

Подставляя выражение (1), получаем:

$$\ln f_{a_i} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{p,T,n}$$

Таким образом, коэффициент можно выразить через работу перехода из реального состояния в идеальное, он характеризует отклонение свойств рассматриваемой системы от свойств идеальных систем, или, точнее, от свойств, которыми обладала бы система, состоящая из данных компонентов, если бы она принадлежала к идеальным системам. Однако непосредственно из термодинамики вычислить коэффициенты активности (и активность) не представляется возможным, т.к. они учитывают взаимодействие между частицами вещества, не рассматриваемое термодинамикой. Коэффициенты активности могут быть найдены сравнением с экспериментальными значениями какой-либо величины, вычисленной из термодинамических уравнений для идеальных растворов.

В зависимости от того, в каких величинах представлена концентрация раствора различают несколько способов выражения коэффициентов активности. Наиболее часто применяют так называемые практические коэффициенты активности, при использовании которых концентрация выражается в молях на литр раствора; в этом случае концентрацию обозначают  $C$ , а коэффициент активности  $f_a$ . Если же измерять концентрацию в молях на 1000 г растворителя, соответствующие обозначения в этом случае будут  $m$  и  $\gamma_i$ . Числовые значения концентраций, выраженные через  $c$  и  $m$ , практически не различаются при концентрации раствора меньше 0,1 М. В таком случае безразлично, будем мы пользоваться коэффициентом активности  $f_a$  или  $\gamma_i$ .

Поскольку в растворе сильного электролита существуют только ионы, следует учитывать активности катионов  $a_+$  и анионов  $a_-$  и соответственно коэффициенты  $f_+$  и  $f_-$ , но отдельное их определение невозможно, поэтому используют средние активности  $a_{\pm}$  и средние коэффициенты активности  $f_{\pm}$ . Таким образом,

$$a_{\pm} = C f_{\pm}$$

Активности катиона и аниона могут быть так же выражены в виде произведений моляльных концентраций  $m$  на коэффициенты активности  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  катиона и аниона:

$$a_{me^+} = m\gamma_+ \quad a_{x^-} = m\gamma_-$$

Тогда

$$a_{mex} = (m\gamma_+)(m\gamma_-) = m^2\gamma_{\pm}^2$$

где  $\gamma_{\pm}$  - средний коэффициент активности электролита 1-1.

Отсюда следует

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ + \gamma_-)^{1/2}$$

Средний ион. коэффициент активности может быть определен экспериментально. Значение его считается примерно равным 1, когда концентрация мех приближается к нулю. Аналогично с  $\gamma_{\pm}$  средняя активность ионов электролита равна среднему геометрическому активностей катиона и аниона электролита и средняя концентрация ионов электролита  $C_{\pm}$  - среднее геометрическое концентраций катиона и аниона.

Средняя концентрация ионов электролита ( $C_{\pm}$ ) отличается от концентрации электролита ( $c$ ) на множитель  $\gamma_{\pm}$ , который равен 1 только в 1-1 электролите ( $v_+=v_-=1$ ). Для несимметричных электролитов, у которых  $v_+ \neq v_-$ , он отличается от 1.

Используя коэффициенты  $f_a$ ,  $f_o$ ,  $f_l$  можно проводить требуемые расчеты для сильных электролитов с помощью обычных термодинамических уравнений. Однако, необходимость в каждом отдельном случае экспериментально определять величины этих коэффициентов делает такой метод неудобным для практического применения.

Основными методами определения величины  $\gamma_{\pm}$  является криоскопический метод э.д.с.

Кроме того изучались зависимости величин коэффициентов активности, а также активностей от состава раствора. Льюисом и его сотрудниками был установлен ряд важных эмпирических закономерностей и правил. В частности, они нашли, что в области низких концентраций средние коэффициенты активности электролита определяются валентностью образующихся ионов и не зависят от других свойств. Далее было найдено, что средние коэффициенты активности для очень разбавленных растворов зависят от общей концентрации всех присутствующих электролитов и их валентностей, но не от химической природы электролитов. В связи с этим Льюис и Рендалл ввели понятие «ионная сила» раствора  $I$ , которая определяется как полусумма произведений концентрации ионов на квадрат их валентностей.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Уравнение это показывает, что 1-1 валентных электролитов ионная сила совпадает по величине с их концентрацией, а для других электролитов она всегда больше концентрации. Например, для 2-2 валентного сильного электролита с молярностью  $c$  (при допущении, что  $\alpha=1, c_+=c_-=c$ ), ионная сила равна:

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C$$

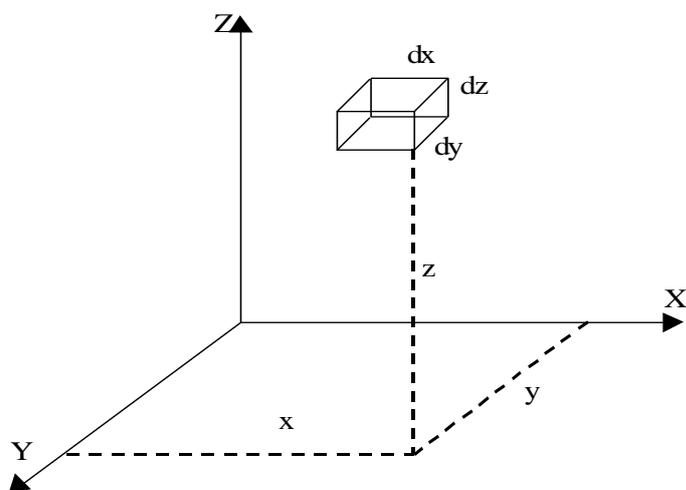
Было установлено также, что в разбавленных растворах сильных электролитов логарифм среднего коэффициента активности электролита линейно зависит от квадратного корня из его ионной силы

$$\lg f_x = -h\sqrt{I} \quad h = \text{const}$$

С повышением концентрации эта зависимость нарушается.

## Теория Дебая-Хюккеля.

Количественная теория сильных электролитов разработана Дебаем и Хюккелем. Она исходит из положения о полной диссоциации сильных электролитов на ионы и учитывает совокупность взаимодействия каждого данного (центрального) иона со всеми окружающими его. Для учета влияния растворителя в теорию введено понятие макроскопической диэлектрической постоянной.



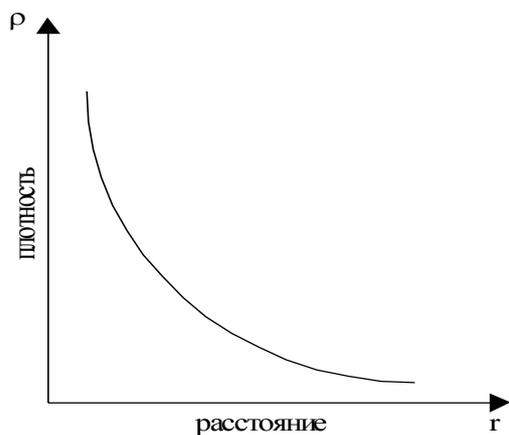
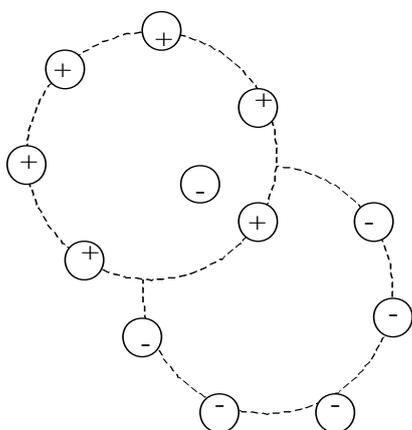
Выберем на достаточно близком расстоянии ( $r$ ) от центрального иона некоторый элементарный объем раствора  $dV = dx dy dz$  и будем наблюдать за ионами, проходящими через этот объем.

В течение некоторого отрезка времени в объеме  $V$  побывает большое число положительных и отрицательных ионов. Но т.к. центральный ион будет отталкивать от себя положительные ионы и притягивать отрицательные, но за любой достаточно большой промежуток времени  $\tau$  число отрицательных ионов, побывавших в исследуемом объеме, будет больше соответствующего числа положительных ионов. Получится, что объем  $V$  в среднем во времени обладает некоторым избыточным отрицательным электрическим зарядом. Мы выбрали объем в пространстве вокруг иона произвольно и поэтому такая же картина будет наблюдаться в любой точке пространства, достаточно близкой к центральному иону, так чтобы силы электростатического взаимодействия

$F = \frac{e^2 z^2}{Dr^2}$  не стали исчезающе малыми.

Следовательно, вокруг центрального иона существует как бы облако противоположного заряда, который так и называется ионным облаком, или ионной атмосферой.

Поскольку в качестве центрального иона может быть любой ион в растворе, то, очевидно, что каждый из ионов, составляющих ионную атмосферу, будет окружен своей ионной атмосферой, несущей противоположный заряд и взаимодействующий с данным ионом.



Т.к. даже в разведенном растворе находится громадное число ионов, то каждая точка раствора испытывает суммарное действие всех этих ионов. В связи с указанным, элементарный объем ионной атмосферы может характеризоваться некоторой плотностью заряда  $\rho$  (количество заряда, приходящееся на единицу объема) и некоторым потенциалом  $\phi$ . Очевидно, что чем больше расстояние  $r$  от центрального иона до выбранного элементарного объема, тем меньше будет в этом объеме плотность заряда, т.к. сила электростатического взаимодействия убывает обратно

пропорционально квадрату расстояния (закон Кулона).

Существование потенциала  $\psi$  ионной атмосферы означает, что перемещение положительного или отрицательного иона из бесконечности в объем  $dV$  требует затраты некоторой работы против электростатических сил, равной  $+ez\phi$  или  $-ez\phi$ .

Потенциал электрического поля  $\psi_m$  вокруг какого-либо иона складывается из потенциала  $\psi$ , определяемого зарядом этого центрального иона, и из потенциала  $\psi_a$  ионной атмосферы, т.е.  $\psi_m = \psi + \psi_a$ .

Нам нужно определить потенциал ионной атмосферы.

По закону Больцмана, число ионов, обладающих энергией, достаточной для совершения такой работы в растворе при  $t^0 = \text{const}$  равно:

$$\text{Для катионов } C_K = C_K^0 e^{-\frac{ez_k \psi}{RT}} dv$$

$$\text{Для анионов } C_A = C_A^0 e^{+\frac{ez_a \psi}{RT}} dv$$

где  $C_K^0$ ,  $C_A^0$  – общее количество катионов и анионов в единице объема раствора.

$C_K$ ,  $C_A$  – количество катионов и анионов, находящихся в объеме  $dv$ .

Очевидно, плотность заряда в объеме  $dv$  для бинарного электролита равна:

$$\rho = (z_k C_K - z_a C_A) e = e \left[ z_k C_K^0 e^{-\frac{ez_k \psi}{RT}} - z_a C_A^0 e^{\frac{ez_a \psi}{RT}} \right]$$

$$\text{в общем же случае } \rho = e \sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{ez_i \psi}{RT}}$$

Кроме того, потенциал и плотность заряда ионной атмосферы должны удовлетворять известному в теории электричества уравнению Пуассона, который устанавливает связь между средним значением  $\psi$  и плотностью заряда  $\rho$ :

$$\Delta^2 \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho \quad (1)$$

Здесь  $\Delta^2$  – оператор Лапласа.

Так что

$$\Delta^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \quad (2)$$

Применяем уравнение Пуассона, Дебай уподобляет раствор сильного электролита электричеству, заполняющему пространство с различной плотностью. Таким образом, из выражений (1) и (2)

$$\Delta^2 \psi = -\frac{4\pi e}{D} \sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{e z_i}{RT} \psi} \quad (3)$$

Это уравнение является исходным в теории Дебая-Хюккеля. Однако, при его выводе были сделаны следующие допущение:

А) к ионам применим статистический закон распределения Больцмана, что позволило сложное взаимодействие многих ионов заменить более простым взаимодействием их ионных атмосфер.

Б) растворение не изменяет диэлектрической постоянной раствора и растворителя равны. Эти допущения ограничивают применимость уравнения. Поэтому авторы теории прибегли к 2 дополнительным упрощениям:

- 1) ионы характеризуются только своим зарядом, а размерами их можно пренебречь.
- 2) Для интегрирования уравнения (3) экспоненциальный член разлагается в ряд, т.е.

$$\sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{e z_i}{RT} \psi} = \sum C_i^0 z_i \left[ 1 - \frac{\rho z_i}{RT} \psi + \frac{1}{2!} \left( \frac{\rho z_i}{RT} \psi \right)^2 - \frac{1}{3!} \left( \frac{\rho z_i}{RT} \psi \right)^3 \dots \right]$$

и сохраняются только 2 первых члена разложения, а остальные отбрасываются.

При условии электронейтральности

$$\sum C_i z_i = 0 \quad (5)$$

и, следовательно, 1 член разложения под знаком суммы обращается в нуль. Для симметричных электролитов ( $z_k = z_A$ ) уравнение (3) еще упрощается, т.к. в этом случае сокращаются все члены в четвертой степени. Таким образом,

$$\Delta^2 \psi = \frac{4\pi\rho^2}{DRT} \sum C_i \sum z_i^2 \psi$$

Чтобы решить это уравнение обозначим

$$\frac{4\pi\rho^2}{DRT} \sum C_i \sum z_i^2 = \kappa$$

и перейдем к полярным координатам, для которых

$$\Delta^2 \psi = \frac{1}{r^2} \left( \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) \right) = \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr}$$

Таким образом,

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr} = \kappa^2 \psi$$

Если обозначить  $\kappa r = y$ , то получим:

$$\frac{dy}{dr^2} = r \frac{d\psi}{dr} + \psi$$

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \frac{d\psi}{dr} + \frac{d\psi}{dr} + r \frac{d^2 \psi}{de^2} = r \frac{d^2 \psi}{de^2} + 2 \frac{d\psi}{dr}$$

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

Решение такого уравнения имеет вид:

$$y = A_1 e^{-kr} + A_2 e^{+kr}$$

Следовательно,

$$\psi = A_1 \frac{e^{-kr}}{2} + A_2 \frac{e^{kr}}{2}$$

Для определения постоянных  $A_1$  и  $A_2$  заметим, что при  $r \rightarrow \infty$  величина  $\psi$  стремится к нулю. Следовательно,  $A_2=0$ . Предполагая далее, что зоны не имеют размеров, получим, что  $r \rightarrow 0$  потенциал  $\psi$  должен стремиться к потенциалу точечного заряда  $\rho z_i$ , который в диэлектрике равен  $\frac{\rho z_i}{Dr}$ , т.е.

$$\psi_{r \rightarrow 0} = \psi' = \frac{\rho z_i}{Dr} = \frac{A_1}{r}$$

откуда

$$A_1 = \frac{\rho z_i}{D}$$

Таким образом, потенциал в точке, отстоящей на расстоянии  $r$  от центрального иона определяется, равенством

$$\psi' = \frac{\rho z_i}{Dr} e^{-kr}$$

Но этот потенциал создается и зарядом центрального иона, и ионная атмосфера. Потенциал центрального иона, равен

$$\psi^* = \frac{\rho z_i}{Dr}$$

и тогда потенциал ионной атмосферы равен

$$\psi = \psi' - \psi^* = \frac{\rho z_i}{Dr} (e^{-kr} - 1)$$

Потенциал ионной атмосферы в точке, занимаемой центральным ионом ( $T=0$ ) устанавливается по правилу Лопиталья:

$$\psi^0 = \lim_{r \rightarrow 0} \psi_r = -\frac{\rho z_i}{D} \kappa$$

откуда потенциальная энергия центрального иона

$$V = \rho z_i \psi^0 = -\frac{\rho z_i^2}{D} \kappa$$

Рассматривая это уравнение, можно заметить, что величина  $\frac{1}{\chi}$  аналогично радиусу ионной атмосферы и обладает размерностью длины (см).  $\frac{1}{\chi}$  - радиус ионной атмосферы – имеет большое значение в теории растворов электролитов, т.к. он характеризует собой некоторую статическую сферу, окружающую центральный ион.

Существование ионных атмосфер по Дебаю и Гюккелю, и отличает реальные растворы электролитов от идеальных. Понятно, что радиус ионной атмосферы не имеет строго определенного значения, т.к. тепловое движение приводит к тому, что одни и те же ионы не могут постоянно входить в состав сферы и кроме того, в противоположность кристаллам ионы в растворе, составляющие ионную атмосферу, не сохраняют фиксированного положения относительно центрального иона. Часто  $\frac{1}{\chi}$  называют характеристической длиной. Очевидно что:

$$\frac{4\pi\rho^2}{DRT} \sum C_i z_i^2 = \chi^2$$

находим  $\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{DRT}{4\pi\rho^2 \sum C_i z_i^2}}$

Таким образом, характеристическая длина зависит от диэлектрической постоянной, концентрации и заряда иона. С ростом концентрации  $C_i$  радиус ионной атмосферы уменьшается, т.е. атмосфера сжимается. Рост диэлектрической постоянной и  $t^0$ , наоборот, вызывает расширение атмосферы.

Пользуясь значением потенциальной энергии ионов, можно подсчитать работу заряджения  $W$ . Для этого введем некоторый множитель  $\lambda$  при заряде  $\rho Z_i$  так, чтобы удовлетворялось условие:

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

Если  $\lambda=1$ , то заряд иона  $Q_i = \lambda \rho Z_i = \rho Z_i$ , что отвечает реальному раствору. Для идеального раствора  $\lambda=0$  и  $Q=0$ .

При переходе от идеального раствора к реальному  $\lambda$ , очевидно, будет расти от 0 до 1, а  $Q_i$  – от 0 до  $\rho Z_i$ . Если такой переход совершать при  $t^0 = \text{const}$  и  $P$ , то для любого промежуточного состояния можно написать:

$$\chi_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\rho^2\lambda^2}{DRT} \sum C_i Z_i^2} = \lambda \chi$$

$$Q_\lambda = \rho Z_i \lambda \quad dQ = \rho Z_i d\lambda.$$

Работа заряджения одного иона от  $Q_\lambda$  до  $Q_{\lambda+d\lambda}$  составит

$$dW_i = \psi_i(\lambda) dQ_\lambda = \frac{\rho^2 z^2 \lambda^2}{D} \chi d\lambda.$$

А для заряджения всего раствора, содержащего  $C_i$  – ионов  $i$ -того типа:

$$W = \sum C_i W_i = - \sum C_i \frac{\rho^2 z^2 \chi^2}{D} \int_0^{\lambda=1} \lambda^2 d\lambda$$

Следовательно:

$$W = -\frac{\rho^2 \chi}{3D} \sum C_i Z_i^2$$

Пользуясь равенством:  $\ln f_{ai} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial W}{\partial C_i}$

Получим

$$\begin{aligned} \ln f_{ai} &= -\frac{\rho^2 z_i^2}{2DRT} \sqrt{\frac{4\pi\rho^2 \sum C_i Z_i^2}{DRT}} \\ \ln f_{ai} &= -hz_i^2 \sqrt{\Gamma} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{где } h = 0.4343\rho^2 \sqrt{\frac{\gamma\pi\rho^2}{DRT}} = \text{const}$$

Уравнение показывает, что в разбавленном растворе коэффициент активности иона зависит от его заряда, ионной силы, диэлектрической постоянной среды и  $t^0$ . Следовательно, все одновалентные ионы (и +, и -) в одном и том же растворе будут иметь одинаковые коэффициенты активности независимо от их химической природы. Ионная сила  $\Gamma$ , входящая в уравнение, равна:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

Таким образом, коэффициенты активности ионов данного электролита зависят только от концентрации электрических зарядов всех ионов раствора.

Понятие об ионной силе имеет большое значение при изучении растворов смесей электролитов. **В разбавленном растворе с данной ионной силой все диссоциированные ионы вещества имеют одинаковые коэффициенты активности, не зависящие от природы и концентрации данного вещества, но определяемые числом и валентностью его ионов (закон ионной силы).**

Уравнения (18), (19) обычно называют уравнениями I приближения теории Дебая и Гюккеля, или предельным законом Дебая.

Недостаточное совпадение результатов расчета по этим уравнениям побудило Дебая и Гюккеля попытаться улучшить свою теорию. Прежде всего необходимо было освободиться от неверного по существу допущения об отсутствии собственных размеров у ионов. На самом деле ионы обладают конечными размерами. Если представить себе ион в виде шариков радиуса  $r$ , несущих на своей поверхности заряд  $\rho z_i$ , то можно записать

$$\psi_{r=a} = \psi_{r=a}^* ; \quad \left( \frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} = \left( \frac{d\psi^*}{dr} \right)_{r=a}$$

где  $\psi$  - потенциал вне шара радиуса  $a$

$\psi^*$  - потенциал внутри шара радиуса  $a$ .

Кроме того

$$\psi^* = -\frac{p^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1+ax}$$

Используя эти уравнения, можно получить

$$W_i = -\frac{p^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1+ax}$$

Соответственно, для коэффициента активности имеем

$$\ln f a_i = -\frac{p^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1+ax}$$

Это уравнение называется II приближением теории Дебая-Гюккеля и записывается в форме:

$$\ln f a_i = -\frac{h z_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1+ag\sqrt{\Gamma}}, \text{ где } g = \sqrt{\frac{8\pi\rho^2}{Da\Gamma}}$$

Величина  $a$  представляет собой то предельное расстояние, на которое могут сблизиться разнозаряженные ионы в растворе и которое, очевидно, должно быть равно сумме их радиусов. Экспериментальная проверка II приближения теории Дебая-Гюккеля затруднена тем, что величина  $a$  точно не известна. Чтобы проверить совпадение теории с опытом, можно, измерив коэффициенты активности, подсчитать  $a$ . Второе приближение дает хорошее совпадение для значения ионной силы  $\Gamma$  до 0,1.

Гюккель заметил, что в очень концентрированных растворах коэффициент активности становится больше 1. Это указывает на то, что в таких растворах преобладает отталкивание ионов из-за их взаимодействия с молекулами растворителя. Принимая во внимание это взаимодействие, необходимо учитывать изменение диэлектрической постоянной при растворении и ее зависимость от концентрации раствора. Расположение молекул растворителя под влиянием ионных полей упорядочивается, молекулы ориентируются. Такая ориентация дипольных молекул воды или другого растворителя с полярными молекулами должна повести к изменению диэлектрической постоянной раствора. Т.к. с ростом концентрации ионов растет доля ориентированных молекул, то диэлектрическая постоянная раствора падает. Из этих соображений Гюккель пришел к необходимости ввести в уравнение II приближения дополнительное слагаемое  $B \sum C_i z_i^2 = B\Gamma$ , так что

$$\ln fa_i = -\frac{hz_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + ag\sqrt{\Gamma}} + B\Gamma$$

Однако исходные положения, принимавшиеся Гюккелем при выводе его формулы, не соответствуют опыту, так называемая диэлектрическая постоянная растворов, начиная с некоторых концентраций не уменьшается, а возрастает.

### **Вопросы для самоподготовки:**

1. В чем заключается метод активности ?
2. Как можно интерпретировать физический смысл коэффициента активности?
3. Каково соотношение между общей и средней активностями электролита в растворе?
4. Поясните термин «молярный», «моляльный», «рациональный» коэффициенты активности.
5. Как рассчитывается ионная сила раствора?
6. Сформулируйте правило ионной силы Льюиса и Рендалла.
7. Сформулируйте основные положения теории Дебая-Тьюккеля.
8. Приведите уравнения I, II и III приближения теории Дебая-Тьюккеля.
9. Поясните термин “потенциал ионной атмосферы”.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Герасимов Я.И. и др. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1969, с.33-55, 1975, с. 34-57.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 28-52
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1969. С.33-55, 1975. С.34-57.

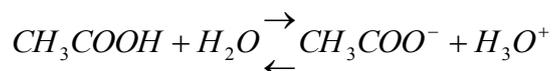
## ЛЕКЦИЯ 5. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диффузия, миграция ионов; электрохимический потенциал; уравнение Нернста-Эйнштейна; удельная, эквивалентная и эквивалентная электропроводность; число переноса; метод Титторда; метод подвижной границы

**Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов. Диффузия и миграция ионов. Удельная и эквивалентная электропроводность растворов электролитов. Числа переноса и методы их округления.**

**Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов.**

Рассмотренные ион-дипольные и ион-ионные взаимодействия относились к равновесным условиям, когда макроскопическое состояние системы, характеризуемое термодинамическими функциями, не изменялось во времени. Однако равновесие в растворах электролитов всегда является динамическим, усредненным по времени и по объему частицы раствора (ионы и диполи растворителя) все время совершают хаотические движения, которые осуществляются периодическими перескоками с одного места на другое. Но в среднем эти перемещения частиц скомпенсированы, так что направленного макроскопического перехода ионов и диполей в условиях равновесия не происходит. Если в растворе электролита наблюдаются ионные равновесия, то они также носят динамический характер. Например,



протекает в обоих направлениях, но скорости прямого и обратного процессов при равновесии одинаковы, так что средняя концентрация ионов и недиссоциированных молекул в растворе остается постоянной. Вызвать в

растворе электролитов неравновесные явления можно следующими способами:

1. изменением концентрации (активности) растворенного вещества в одной части раствора по отношению к другой без изменения химического состава раствора;
2. наложением электрического поля, которое вызовет направленное перемещение заряженных частиц;
3. изменением состава раствора по отношению к равновесной концентрации возможных для данной системы веществ в направлении уменьшения ее концентрации оказывается больше, чем количество перескоков этой частицы в обратном направлении. В результате этого возникает поток диффузии.

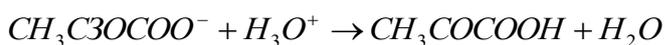
Например, электролиз в растворе сопровождается изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электродов по сравнению с концентрацией этих веществ в объеме раствора, то закономерности диффузии ионов имеют непосредственное отношение к электрохимии.

Во II способе наложение электрического поля изменяет вероятность перескоков заряженных частиц по полю и против поля: у катионов количество перескоков по полю превышает количество перескоков против поля, у анионов наблюдается обратное. Таким образом, в результате наложения электрического поля возникают потоки миграции катионов и анионов. Миграция ионов, составляющая основу электропроводности электролитов, сопровождает работы электрохимических систем и также непосредственно связано с электрохимией.

В III способе изменение состава раствора нарушает ионное равновесие и вызывает химическую реакцию, в ходе которой происходит восстановление ионного равновесия. Ионные реакции в растворах электролитов представляют собой частный случай гомогенной химической реакции и

изучаются в основном химической кинетикой. Отличительной особенностью многих из них является большая скорость по сравнению с другими процессами в растворах. Некоторые из ионных реакций, например, ассоциация аниона кислотного остатка и иона гидроксония, идут без энергии активации и характеризуется константами скорости порядка  $10^{11}$  л/моль с.

Иногда процесс электролиза сопровождается химическим превращением реагирующих веществ или продуктов реакции в приэлектродном слое раствора электролита. Так, при электрохимическом восстановлении пировиноградной кислоты на ртутном катоде в определенных условиях в электродной реакции участвуют только недиссоциированные молекулы этой кислоты, тогда как в растворе присутствуют ионы  $H_3O^+$  и  $CH_3COCO^-$ . Поэтому электродные реакции предшествует гомогенная химическая реакция:



и ее кинетические закономерности отражаются на скорости всего электрохимического процесса. В этих условиях электрохимические изменения позволяют определить константу скорости соответствующей химической реакции.

### **Диффузия и миграция ионов.**

Диффузия и миграция обусловлены большим количеством перескоков ионов за единицу времени в некотором определенном направлении по сравнению с другими направлениями. Статистическая обработка этих процессов показывает, что поток диффузии  $j_d$ , т.е. количество частиц диффундирующих через единичную площадку в единицу времени, пропорциональны концентрации этих частиц  $C_i$  и градиенту их химического потенциала:

$$j_d = -k_d \cdot C_i \cdot \text{grad} \mu_i$$

где  $k_g$ - константа пропорциональности , которую можно выразить через среднюю длину иона  $l$  и необходимую для этих переходов энергия активности  $\Delta G^7$ ;

$$k_o = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^7}{RT}\right)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – постоянная Авагадро. Знак «-» указывает на то, что частицы перемещаются в направлении, противоположном увеличению концентрации. Уравнение можно преобразовать:

$$j'_o = -D_i \text{grad} C_i - \text{закон Фика},$$

где  $D_i = k_o RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i}\right)$   $D_i$  – коэффициент диффузии.

С другой стороны, поток миграции  $j_m$  оказался пропорциональным концентрации ионов  $C_i$  и градиенту электрического потенциала:

$$j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i C_i \text{grad} \varphi$$

Константа пропорциональности здесь является величина  $u_i$ , называемая абсолютной скоростью движения иона, поскольку она определяет среднюю скорость движения иона при единичной напряженности электрического поля.  $u_i = v_i / X$ ,  $v_i$ - скорость перемещения ионов, знак «-» в уравнении связан с тем, что движения катионов ( $z_i > 0$ ) совпадает с направлением поля  $X$ , а  $X = -\text{grad} \varphi$ .

В общем случае ион движется как под действием градиента химического потенциала, так и под действием градиента электрического потенциала. Поэтому общий поток ионов представляет собой сумму потоков диффузии и миграции:

$$j = j_m + j_o$$

а общей действующей на ион силой является градиент электрохимического потенциала.

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

так что

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

Если ионы сорта  $i$  в среднем перемещаются в растворе, т.е.  $j_M + j_D = 0$ , то  $\text{grad} \bar{\mu}_i = 0$ . Из уравнения, следует  $\text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi$

Иначе говоря, не изменяющиеся во времени распределения данного сорта ионов в растворе не обязательно соответствует  $\text{grad} \mu_i = 0$  и  $\text{grad} \varphi = 0$ , а может быть результатом взаимной компенсации градиентов химического и электрического потенциалов. Это позволяет установить связь между абсолютной скоростью движения иона  $u_i$  и коэффициентом диффузии  $D_i$  из уравнений.  $j_M + j_D = 0$  следует

$$j_D = -j_M = -\frac{u_i C_i}{|z_i| F} \text{grad} \mu_i$$

Сравним (1 и последнее)  $k_D = u_i l / z_i / F$

После подстановки в уравнение

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \cdot \left( 1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i} \right)$$

При  $C_i \rightarrow 0$ ,  $f_i \rightarrow 1$ ,  $D_i = D_i^0$ ,  $u_i = u_i^0$ , потому  $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^0 = \frac{RT}{|z_i| \xi_0} u_i^0$  уравнение

Нернста-Эйнштейна связывает коэффициент диффузии при бесконечном разведении с абсолютной скоростью движения иона также при  $C \rightarrow 0$ . Из сопоставления формул можно получить зависимость абсолютной скорости движения иона  $u_i$  от средней длины и энергии активации перескоков иона в растворе электролита

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

## Электропроводность растворов электролитов.

Электропроводностью называется способность веществ (металл, газ, жидкость и др.) проводить электрический ток под действием внешнего источника электрического поля. Электропроводность измеряется в обратных омах. Для проводников I рода она достигает  $10^8$  (ом м)<sup>-1</sup>, для высококачественных изоляционных материалов –  $10^{-14}$ - $10^{-16}$  (ом·м)<sup>-1</sup>. Материалы с электропроводностью  $10^5$  (ом·м)<sup>-1</sup> обычно относят к проводящим телам. Электропроводность растворов электролитов и полупроводников составляет  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  (ом·м)<sup>-1</sup>.

Электропроводность раствора (W) представляет собой величину, обратную его электрическому сопротивлению (R):

$$W = \frac{1}{R}$$

W – электропроводность раствора, выраженная в обратных омах.

R – электрическое сопротивление раствора.

Сопротивление раствора

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

l – см, S – см<sup>2</sup>

Коэффициент пропорциональности  $\rho$  (ом · см) называют удельным сопротивлением.

Различают удельную  $\kappa$  и эквивалентную  $\lambda$  электропроводность. Удельная электропроводность  $\kappa$  представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению.

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Удельная электропроводность соответствует электропроводности  $1 \text{ см}^3$  раствора, находящегося между расположенными на расстоянии  $1 \text{ см}$  друг от друга электродами площадью в  $1 \text{ см}^2$ .

Эквивалентная электропроводность раствора электролита  $\lambda$  соответствует электропроводности раствора, содержащего  $1 \text{ г-экв}$  растворенного вещества.

Если  $C$  – концентрация электролита ( $\text{г} \cdot \text{экв/л}$ ), то в  $1 \text{ см}^3$  раствора содержится  $C/1000 \text{ г-экв/л}$ . Объем  $V$  ( $\text{см}^3$ ), содержащий  $1 \text{ г-экв}$  растворенного вещества, равен  $1000/C$

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1000}{C} = \kappa \cdot V \text{ (ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв)}$$

Электропроводность раствора электролита складывается из электропроводности отдельных ионов. Свойства ионов характеризуются эквивалентной электропроводностью.

Эквивалентная электропроводность ионов есть произведение абсолютной скорости движения ионов на число Фарадея. Предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита представляет постоянную величину, равную сумме эквивалентных электропроводностей отдельных ионов при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$

Для многозарядных ионов величину эквивалентной электропроводности относят к  $1$  заряду. Ионы различной химической природы обладают разными подвижностями в водных и неводных растворах.

### **Факторы, влияющие на электропроводность.**

#### **1. Концентрация.**

Чем выше концентрация или подвижности ионов, тем выше удельная электропроводность раствора. Для вычисления удельной электропроводности раствора применяют уравнение:

$$\kappa = \frac{1}{1000} \sum C_i \lambda_i$$

$C_i$  - концентрация ионов, г-экв/л,  $\lambda_i$  - эквивалентная электропроводность ионов. Зависимость эквивалентной электропроводности сильного электролита, диссоциированного на 2 вида ионов, от концентрации выражается уравнением Онулери:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{\mu I}$$

$\lambda$  - эквивалентная электропроводность при данной концентрации

$\lambda_0$  - -----«-----«--- при бесконечном разбавлении

$B$  - постоянная величина

$I$  - ионная сила раствора.

В уравнении учитывается электропроводность и релаксационные эффекты.

Эквивалентная электропроводность в более концентрированных растворах можно рассчитать по уравнению Робинсона и Стокса, позволяющему находить достаточно точные значения этих величин в водных растворах (1:1) электролитов и их смесей, когда их ионная сила достигает 0,1:

$$\lambda_i = \lambda_{0i} - \frac{(B_1 \cdot I_{0i} + B_2)}{(1 - Ba\sqrt{I})} \sqrt{I}$$

Для водных растворов (1:1) электролитов  $B_1=0,23$ ;  $B_2=30,32$ ;  $B=0,3291 \cdot 10^8$ .

Параметр  $a$  называют средним расстоянием сближения ионов и рассматривают как радиус сферы, центр которой совпадает с центром данного иона и внутрь которого не могут попасть центры других ионов. Для многих ионов в водных растворах  $a$  имеет  $3 \cdot 10^{-8}$  см и  $3A^0$ . При этом  $\Delta a$  равняется 1, что упрощает уравнение. Однако в ряде случаев лучшее совпадение с опытом имеет место, когда параметр  $a$  имеет другое значение.

Поэтому более точные расчетные данные могут быть получены, если а определяют экспериментальным путем в каждом конкретном случае.

Уменьшение эквивалентной электропроводности ионов с ростом концентрации приводит к нарушению пропорциональности между удельной электропроводностью раствора сильного электролита и его концентрацией. Если электролит слабый, то кроме того, с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации.

## 2. Температура.

Удельная и эквивалентная электропроводность раствора электролита повышается с ростом  $t^0$ . При этом значение имеет уменьшение вязкости раствора с повышением  $t^0$ , что приводит к увеличению подвижностей ионов  $\lambda_0$ . Подвижности ионов при  $t^0$  могут быть вычислены по уравнению:

$$\lambda_{0i}(t) = \lambda_{0i}(25)[1 + \alpha(t - 25)]$$

$\alpha \cdot t^0$  - коэффициент электропроводности, зависящий от природы ионов и растворителя для большинства ионов в водных растворах при средней температуре 0,02-0,025.

Поэтому увеличение удельной и эквивалентной электропроводности при повышении на  $1^0$  составляет 2-2,5%.

## 3. Природа растворителя.

В различных растворителях применяют эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении. Кроме этого измеряются константы диссоциации электролитов, что влияет на величины равновесных концентраций их ионов.

Влияние растворителей на предельную (электропроводность) подвижность одних и тех же ионов ( $\lambda_{0i}$ ) обычно связывали с вязкостью растворителя.

Писаржевский и Вальден обнаружили, что произведение эквивалентной электропроводности ионов при бесконечном разбавлении на

вязкость растворителя приблизительно постоянно и не зависит от природы растворителя:

$$\lambda_{oi} \cdot \eta_o \approx const$$

$\eta_o$  - вязкость растворителя.

Однако, практика показала, что это правило соблюдается в редких случаях и лучше оправдывается в растворах электролитов с крупными ионами. Оно было выведено при условии применимости закона Стокса, который описывает движение частицы в идеальной гидродинамической среде. Закон Стокса применим в случае отсутствия взаимодействия между средой и движущейся частицей. Вследствие протекания процессов сольватации в растворах электролитов это условие не соблюдается.

Шкодиным установлено влияние диэлектрической проницаемости растворителя на эквивалентную электропроводность ионов при бесконечном разбавлении и установлено:

$$\lambda_{oi} \cdot \eta_o = A \cdot e^{-\frac{B}{D}} \quad \text{или} \quad \lambda_{oi} = \frac{A}{\eta_o} \cdot e^{\frac{B}{D}}$$

где А и В - постоянные.

Таким образом, предельная подвижность ионов является экспоненциальной функцией величины  $1/D$ , обратной диэлектрической проницаемости среды.

В неводных растворах у большинства электролитов степень диссоциации меньше, чем у водных. Даже полностью диссоциированные в воде электролиты в большинстве неводных растворителей диссоциируют частично. Уменьшение силы слабых в воде электролитов в неводных растворах может быть значительным. Только в некоторых случаях удается усилить диссоциацию слабых электролитов подбором соответствующей среды. Величины равновесных концентраций ионов одних и тех же электролитов при одной и той же концентрации растворенного вещества в

различных растворителях изменяются, что влияет на ионную силу раствора. Поэтому отклонение величины  $\lambda$  при данной концентрации от  $\lambda_{oi}$  может быть различным.

$$u_{\eta} = \frac{ze}{6\pi r} = const$$

Закон Вальдена гласит, что произведение подвижности иона на коэффициент вязкости раствора - величина постоянная а температурный коэффициент подвижности, который является обратной величиной температурного коэффициента вязкости, также в этом случае должен быть постоянным. А именно, если температурный коэффициент подвижности большинства ионов в водных растворах равен 2%, то обратная температурному коэффициенту величина вязкости в водной среде также  $\approx 2\%$ , а произведение подвижности на вязкость растворителя (воды) с температурой не изменяется

$$\lambda_{\infty} = u_{\infty} + v_{\infty}$$

Для слабых  $\lambda = (u + v)\alpha$ .

Эквивалентная электропроводность с повышением температуры иногда падает. Объясняется это тем, что уменьшается диэлектрическая проницаемость раствора электролита при нагревании. Такой эффект для сильных электролитов также характерен, но он по сравнению с величинами вязкости и подвижности оказывается незначительным.

### **Числа переноса.**

Хотя в переносе электричества через растворы электролитов участвуют все ионы, все же вследствие различия их скоростей, концентраций и зарядов доля их участия в переносе неодинакова. Поэтому в электрохимии вводят понятие чисел переноса  $\eta_i$ :

$$\eta_i = \frac{\text{кол - во электричества, перенесенное } i\text{- тым сортом ионов}}{\text{общее количество электричества, прошедшее через электролит}}$$

$$\text{или } \eta_i = \frac{q_i}{\sum q} = \frac{I_i}{I}$$

Число переноса показывает долю участия данного сорта ионов в переносе электричества через раствор. Естественно, что ион, движущийся с большой скоростью, переносит большее количество электричества. Сумма чисел переноса всех ионов, присутствующих в растворе равна единице, т.е.

$$\sum_1^i n_i = 1$$

Для бинарного электролита  $n_k + n_a = 1$

Числа переноса зависят от состава электролита. Так, например, в растворах KCl и LiCl числа переноса Cl<sup>-</sup> - иона различны и определяются:

$$\text{для KCl } n_{Cl^-} = 1 - n_{K^+}$$

$$\text{для LiCl } n_{Cl^-} = 1 - n_{Li^+}$$

Числа переноса зависят от концентрации раствора. В большинстве случаев числа переноса по мере разведения сближаются. Зависимость чисел переноса от концентрации иногда столь велика, что они формально становятся отрицательными.

Так, например, число переноса Cd<sup>2±</sup> ионов в 0,02 н растворе CdJ<sub>2</sub> равно 0,296, а в 2,0 н = -0,15. Это объясняется образованием комплексных ионов [CdJ<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, число которых возрастает с повышением концентрации. Ионы, содержащие кадмий, будет двигаться в этом случае к аноду, а не удаляться от него.

Повышение температуры также приводит к сближению чисел переноса различных ионов. Причина этого явления сводится к росту подвижностей ионов вследствие дегидратации, а также уменьшения вязкости раствора. Та же причина, по-видимому, приводит к изменению чисел переноса в зависимости от концентрации раствора.

Применяют 2 экспериментальных метода измерения чисел переноса: 1) метод Гитторфа; 2) метод движущейся границы; 3) метод, связанный с определением диффузионного потенциала.

Основное положение Гитторфа:

$$\frac{n_k}{n_A} = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_k}$$

Изменение концентраций в приэлектродных слоях при пропускании тока обратно пропорциональны скоростям движения отдельных ионов.

В общем случае это не совсем верно, т.к.  $\Delta C_A$  и  $\Delta C_k$  зависят не только от прихода и ухода ионов, но и от характера электродных процессов.

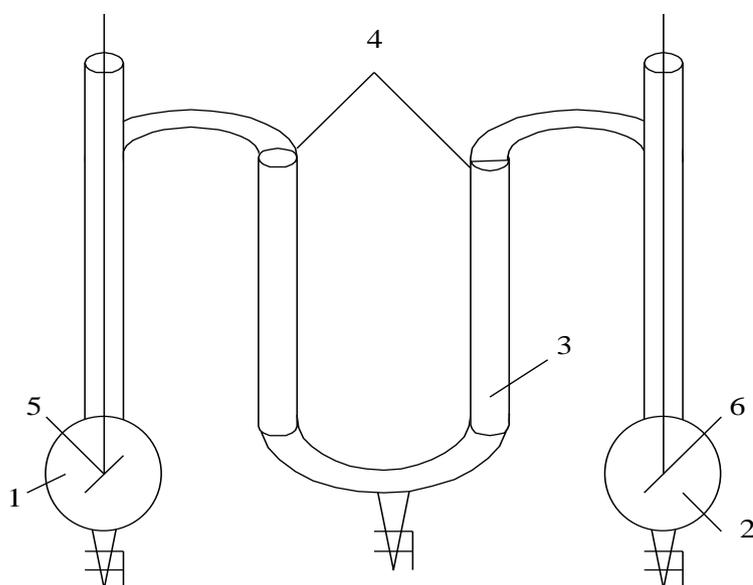
Метод Гитторфа в принципе используется и до сих пор в предложенном автором виде: сосуд для определения чисел переноса состоит из 3-х отделений: анодного, катодного и промежуточного, электролит,

находящийся в каждом из отделений, можно исследовать самостоятельно.

1,2 - катод, анод

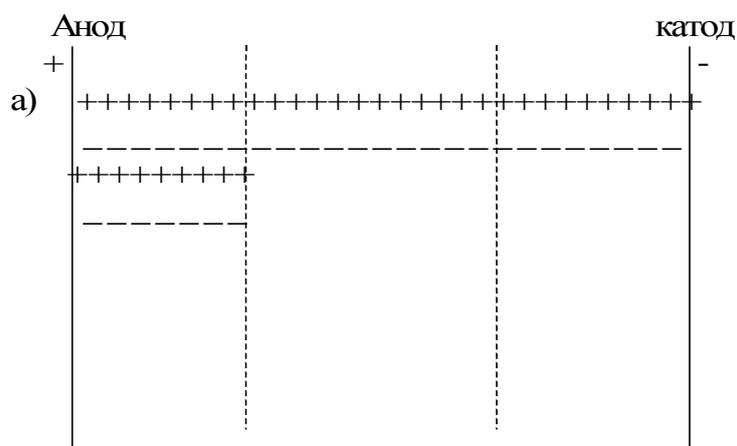
3- среднее пространство

5,6 - ртутные константы



Прибор для определения чисел переноса по Гитторфу

Гитторф в 1853 г. обнаружил, что при прохождении тока в слоях электролита, примыкающих к катоду (католите) и аноду (анолите) изменяются концентрации растворенного вещества. Эти объяснения были объяснены различием в скоростях движения ионов. Рассмотрим концентрационные изменения, происходящие в приэлектродных слоях в ячейке с нерастворимым анодом при прохождении через нее электрического тока. Для простоты предположим, что в электролите присутствуют одновалентные катионы (+) и анионы (-).



Предположим также, что в отсутствие тока ионы неподвижны в растворе (случай а)

Пропустим через ячейку 2 Фарадея электричества. В этом случае на катоде и на аноде разрядится по 2 г-экв

каждого сорта ионов. Если скорости движения катиона и аниона равны:  $v_k = v_a$ , то каждый сорт ионов перенесет в растворе по 1 Фарадею электричества и концентрационные изменения у катода и анода будут одинаковы.

Иная картина будет, если скорость катиона не равна скорости аниона, пусть  $v_k = 5v_a$ . Тогда при пропускании через ячейку количества электричества, равного 6 фарадеевским константам, получим:

у катода: разрядилось 6 г-экв

перенесено катионами 5F.

У анода: разрядилось 6 г-экв.

Перенесено анионами 1 F.

Следовательно, концентрационные изменения в анолите будут более значительными, чем в катодите. Отсюда Гитторф пришел к выводу, что скорости различных ионов не равны. Если убыль концентрации (число г-экв) в катодите и анолите соответственно  $\Delta C_K$  и  $\Delta C_A$ , то

$$\frac{\Delta C_K}{\Delta C_A} = \frac{C_0 - C_K}{C_0 - C_A} = \frac{v_A}{v_K}$$

где  $C_0$  - начальная концентрация раствора,  $C_K$  и  $C_A$  - концентрация катодита и анолита.

Изменения концентраций в приэлектродных слоях при пропускании тока обратно пропорциональны скоростям движения отдельных ионов (правило Гитторфа).

Если через раствор электролита пропустить  $F$  кулонов, то доли количества электричества, переносимые катионами и анионами, будут равны:

$$F = F_{n_K} + F_{n_A}$$

Согласно правилу Гитторфа  $\frac{n_A}{n_K} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A}$ , т.е. числа переноса характеризуют концентрационные изменения в приэлектродных слоях и, кроме того, показывают какую часть тока берет на себя в переносе каждый ион данного электричества.

Метод движущейся границы состоит в наблюдении за движением между двумя растворами различной плотности при прохождении через них тока. Сущность его сводится к следующему.

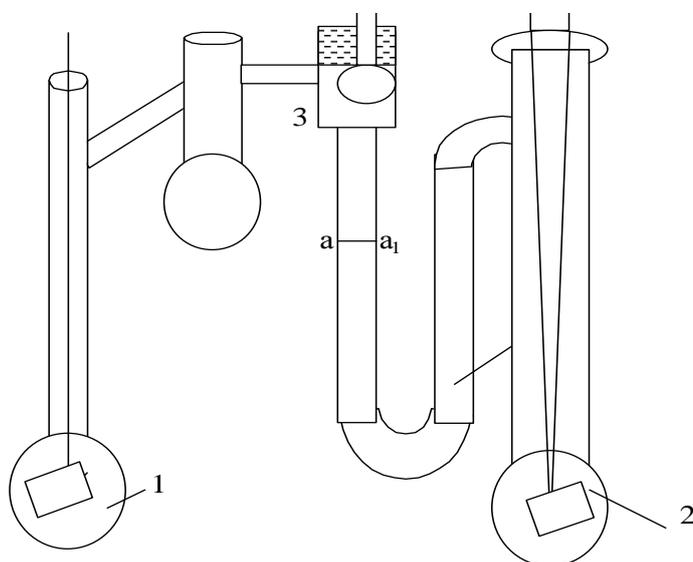
1,2 - катод, анод.

3- калиброванная трубка (среднее пространство)

aa<sub>1</sub> - подвижная граница.

Пусть имеется стеклянная трубка, ограниченная электродами 1 и 2. Если заполнить трубку двумя растворами так, чтобы между ними сохранилась видимая граница, то при пропускании постоянного тока эта граница будет перемещаться со скоростью, равной примерно скорости движения ионов.

Для создания видимой границы между слоями растворов электролитов



необходимо, чтобы растворы эти различались по цвету или коэффициенту преломления, Примем, что слой, прилегающий к аноду, представляет собой раствор  $\text{KMnO}_4$ , а слой, прилегающий к катоду - раствор  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . При включении тока

анионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  - будут двигаться к аноду, а катионы  $\text{K}^+$  - к катоду. Движение ионов  $\text{MnO}_4^-$  влечет за собой перемещение границы между окрашенным и бесцветным слоями электролита по направлению к аноду. Не следует однако думать, что скорость перемещения подвижной границы является действительной скоростью движения ионов. В растворе  $\text{KMnO}_4$  наряду с ионами  $\text{MnO}_4^-$  могут присутствовать недиссоциированные молекулы  $\text{KMnO}_4$ , которые электрического тока не переносят. Тем не менее,

движение ионов  $MnO_4^-$  приводят к нарушению равновесия  $KMnO_4 \rightleftharpoons K^+ + MnO_4^-$ , дополнительной диссоциации молекул перманганата и соответствующему перемещению ионов  $MnO_4^-$ .

Таким образом, ток вызывает эффективный перенос всего перманганата в виде ионов и недиссоциированных молекул, а скорость перемещения границы соответствует скорости движения перманганата в целом.

Для устранения возможности размывания границы необходимо, чтобы скорость движения ионов индикатора  $CH_3COO^-$  была равна скорости ионов, для которых определяется число переноса ( $MnO_4^-$ ). Поскольку абсолютные скорости движения ионов неодинаковы, выровнять их можно лишь соответствующим изменением градиента потенциала для каждого из электролитов. Очевидно, что для ионов с меньшей абсолютной скоростью нужно создать больший градиент потенциала, а для ионов с большей абсолютной скоростью - соответственно уменьшить его. Такое изменение градиентов потенциалов достигается подбором концентрации ионов индикатора и изучаемого электролита. Для нахождения необходимого отношения концентраций пользуются регулирующим отношением Кольрауша:

$$\frac{n_x}{C_x} = \frac{n_i}{C_i} \quad (1)$$

где x относится к исследуемому иону.

i- к индикатору.

При определении чисел переноса по методу движущейся границы концентрацию индикаторного раствора выбирают таким образом, чтобы она как можно лучше отвечала условию (1). (При этом до предварительного определения  $n_x$  его полагают равным 0,5 для растворов солей, для растворов кислот и щелочей  $n_{H_3O^+}$  и  $n_{OH^-}$  полагают равными 0,8.

При прохождении 1 фарадея электричества через сечения трубки граница между растворами, очевидно, сместится таким образом, что объем занимаемый перманганатом уменьшится на величину

$$\Delta V = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A}$$

где  $C_A$  - концентрация анионов перманганата, г-экв/см<sup>3</sup>

При пропускании через систему  $mF$  фарадеев уменьшение объема равно:

$$\Delta V = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A} mF$$

Если калиброванная трубка имеет площадь поперечного сечения  $S$  см<sup>2</sup>, а граница переместилась на расстояние  $h$  см, то

$$\Delta V = Sh = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A} mF$$

или

$$n_{MnO_4^-} = \frac{ShC_A}{mF}$$

Аналогичное уравнение может быть получено в том случае, когда общим для двух электролитов является анион. Тогда

$$n_k = \frac{ShC_k}{mK}$$

где  $C_k$  - концентрация соответствующего катиона, г-экв/см<sup>3</sup>

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Какими способами можно вызвать в растворе электролита неравновесные явления?
2. Чем вызваны процессы диффузии и миграции ионов?

3. Приведите уравнение Нернста-Эйнштейна.
4. Какова зависимость абсолютной скорости движения иона от средней длины и энергии активации перескоков иона в растворе электролита.
5. Что означает термин «удельная электропроводность»? Какова размерность этой величины?
6. Изменяется ли удельная электропроводность с увеличением температуры? Поясните ответ.
7. Что означает термин «эквивалентная электропроводность»? Какова размерность этой величины?
8. Что означает термин «числа переноса»?
9. Каковы экспериментальные методы определения чисел переноса?
10. Сформулируйте правило Гитторфа.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.II, М., «Химия». 1966, с.397-429.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 52-79.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. С.87-126.

## ЛЕКЦИЯ 6. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ.

Абсолютная подвижность ионов; подвижность ионов; закон независимого движения Кальрадина; уравнение Кольридина; релаксационный эффект; катафоретический эффект; эффект Вина; эффект Дебая- Фалькенгагена; время релаксации; уравнение Онзагера; закон Вальдена

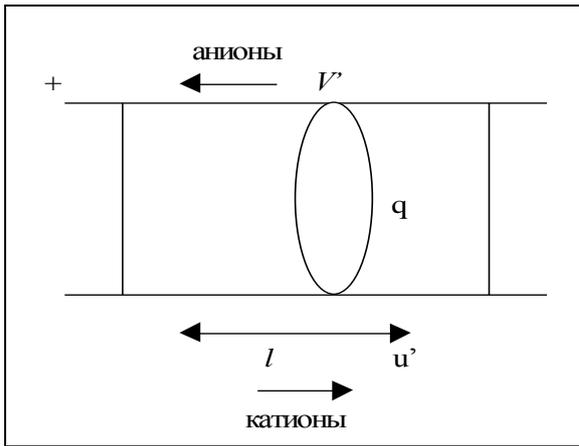
**Подвижность ионов. Закон независимого движения Кольрадина. Релаксационный и катафоретический эффекты. Факторы, влияющие на подвижность ионов.**

**Подвижность ионов их зависимость от концентрации и  $\Gamma$  и т.д.**

Прохождение тока через растворы электролитов, иными словами, электропроводность электролитов, обеспечивается перемещением ионов под действием электрического тока. Подвижность ионов устанавливает связь между электропроводимостью раствора электролита и скоростью движения ионов в электролитическом поле, т.е., если подсчитать число ионов, которые проходят через любое сечение сосуда, заполненного раствором электролита в единицу времени при стандартных условиях (при напряженности поля  $=1\text{В/см}$ ), то можно вычислить электропроводность.

**Общее количество электричества, проходящее через раствор в 1 сек., такой системы (электр. переносится ионами различного знака), т.е. сила тока складывается из количеств электричества, перенесенных соответственно катионами  $J^+$  и анионами**

Общее количество электричества, проходящее через раствор в 1 сек., такой системы (электр. переносится ионами различного знака), т.е. сила тока складывается из количеств электричества, перенесенных соответственно катионами  $J^+$  и анионами  $J^-$ :



$$J = J_+ + J_-$$

Представим себе цилиндрический сосуд с поперечным  $q(\text{см}^2)$ , заполненного раствором электролита с эквивалентной концентрацией  $c_i(\text{г-экв}/\text{см}^3)$ . Пусть через раствор проходит электрический ток, причем расстояние между электродами  $e$  (см), а разность потенциалов  $E(\text{в})$ .

Подсчитаем количество электричества, переносимое через сечение ( $q$ ) трубки в 1 сек катионами и анионами. Через такое сечение в секунду пройдет столько катионов, сколько их содержится в объеме  $u'g$ , т.е. в столбе жидкости длиной  $u'$ (см) от выбранного сечения. Т.к. концентрация катионов в растворе равна  $C_+$ , то всего через данное сечение в 1 секунду пройдет:

$$n_+ = u'gc_+$$

и т.к. каждый эквивалент переносит  $F$  кулонов = 96487К., согласно закону Фарадея, то сила тока ( $a$ ):

$$J_+ = n_+F = u'gc_+F$$

В силу тех же соображений анионы перенесут в обратном направлении количество электричества равное (сила тока)

$$J_- = v'gc_-F$$

Суммарная сила тока  $J = J_+ + J_- = u'gc_+F + v'gc_-F$

Т.к.  $C_+ = C_- = C_i$  эквивалентные концентрации ионов одинаковы то:

$$J = (u'+v')gc_iF \quad (1)$$

Скорости движения ионов зависят от различных факторов, таких как природа ионов, напряженности  $\frac{E}{e}$ , концентрации,  $t^0$  и т.д. Предположим, что факторы постоянны, кроме напряженности поля, тогда скорости ионов будут пропорциональны напряженности поля:

$$u' = u \frac{E}{e} \quad (2)$$

$$v' = v \frac{E}{e} \quad (3)$$

U и v – коэффициенты пропорциональности или скорости ионов при напряженности 1В/см.

Эти коэффициенты иначе называются абсолютными подвижностями ИОНОВ

$$v = \frac{v' e}{E} \left( \frac{\text{см} \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{В}} \right) = \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{сек} \cdot \text{В}} \right]$$

Суммарная сила тока через абсолютные подвижности можно записать:

$$J = \left( u \frac{E}{e} + v \frac{E}{e} \right) q C_i F$$

$$J = (u + v) \frac{Eq C_i F}{e} \quad (4)$$

По закону Ому  $\left[ k = \frac{1}{R} \right]$

$$J = \frac{E}{R} = E \cdot K$$

$$K = \chi \frac{S}{e}$$

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

Отсюда  $\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000} \quad K = \frac{\lambda \cdot C \cdot S}{1000 \cdot e}$

Закон Ома:

$$J = E \cdot \frac{\lambda \cdot c \cdot S}{1000 \cdot e} \quad (5)$$

$$\frac{Eq c_i F}{e} (u + v) = E \frac{\lambda \cdot c \cdot S}{1000 e}$$

Тогда

$$\lambda = \frac{(u + v) \cdot 1000 \cdot c_i \cdot F}{c} \quad (6)$$

$$\lambda = (u + v) \cdot F \frac{c_i}{c} \cdot 1000 \quad (7)$$

Для сильных электролитов диссоциация полная, соотношение

$$\frac{c_i}{c} \cdot 1000 = 1, \text{ для слабых } \frac{c_i}{c} \cdot 1000 = \alpha.$$

Тогда для сильных

$$\lambda = (u + v)F \quad (8)$$

Для слабых

$$\lambda = (u + v)F\alpha \quad (9)$$

При сильном разбавлении  $\alpha \rightarrow 1$ . Следовательно уравнение (9) перейдет в уравнение (8).

Введем новые обозначения

$$U = uF \quad (10)$$

$$V = vF \quad (11)$$

Эти величины называются подвижностями ионов. Тогда для сильных электролитов

$$\lambda = uF \quad (12)$$

для слабых:

$$\lambda = (u + v)\alpha \quad (13)$$

При бесконечном разведении

$$u \rightarrow u_\infty$$

$$v \rightarrow v_\infty$$

$$\alpha \rightarrow 1$$

$$\lambda_\infty = u_\infty + v_\infty \quad (14)$$

Это выражение называется законом независимого движения ионов Кольрадина: Читается: эквивалентная электропроводность равна при бесконечном разведении сумме предельных подвижностей ионов.

Подвижности в уравнения 13 и 14 зависят от концентрации. Особенно это сказывается для сильных электролитов, т.к. при высоких концентрациях

$$u \rightarrow u_\infty$$

$$v \rightarrow v_\infty$$

В этом случае оказывает влияние ионная атмосфера (связанность ионов разных знаков). Оказывает действие концентрация на подвижность ионов и слабых электролитов, но меньше, т.к. концентрация их мала.

При расчетах нужно помнить, что величины подвижности как при бесконечном разведении, так и в концентрации растворах, относятся к 1 г-экв. данных ионов. Величина подвижности ионов характеризует специфический характер участия каждого иона в электропроводимости электролита. Чаще всего подвижность ионов в водном растворе, кроме иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , имеют один порядок, а следовательно, и абсолютные подвижности являются величинами одного порядка. (см/час). Если ионы окрашены, то очень легко можно найти их абсолютные подвижности.

Как же можно определить предельную электропроводность. Имеются таблицы предельных подвижностей ионов, зная законов Кольрадина, можно рассчитать предельную электропроводность.

Учитывая, что подвижность иона гидроксация во много раз больше подвижности обычных ионов, то предельная электропроводность  $\lambda_\infty$  для солей. Щелочи занимают промежуточное положение.

Если уподобить движение ионов движению макроскопического шарика в вязкой среде, то можно использовать формулу Стокса для расчета скорости движущейся шарообразной частицы:

$$u = \frac{eZ}{6\pi\eta r} \cdot \frac{E}{e} \quad (15)$$

где  $e$  – заряд электрона,

$Z$  – число элемент зарядов иона,

$r$ - эффективный радиус иона,

$\eta$  - коэффициент вязкости,

$\frac{E}{e}$  - напряженность.

Обычно при вычислениях абсолютных подвижностей  $\frac{E}{e} = 1$ . Из уравнения (15) видно, что скорость движущихся ионов обратно пропорциональна их радиусу.

Подвижность в ряду ионов щелочных металлов  $Zi^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  возрастают, несмотря на то, что увеличиваются радиусы ионов. Это кажущееся противоречие зависимости подвижности от размеров иона могло быть объяснено различной степенью гидростации ионов, которые в ряду щелочных металлов растут от  $Cs^+$  и  $Zi^+$ , т.е. чем меньше истинный радиус иона, тем больше его эффективный радиус в растворе. (т.к. напряженность поля на поверхности иона  $Zi^+$  гораздо больше из-за малой поверхности, чем из  $K^+$ , то степень гидратации иона  $Zi^+$  больше, чем иона  $K^+$ ).

Зависит ли подвижность иона от величины заряда иона? (Формула Стокса Да). Можно было бы сделать вывод, что подвижность у многозарядного должна быть больше. Но из-за гидратации оказывается, что их подвижность мало отличаются от скорости движения однозарядных. Эти примеры наглядно показывают, что формула Стокса весьма приближенная, из-за того что переменяется для движения шарика в непрерывной среде. Поэтому, исходя из этой формулы можно сделать лишь качественную оценку, но не количественную.

### **Связь между подвижностью ионов и их концентрацией.**

Исходя из теории Аррениуса, мы знаем, что автор считая, что на подвижность ионов концентрированного электролита не оказывает влияния, а уменьшения эквивалентной электропроводимости с концентрацией можно объяснить падением степени диссоциации, а не уменьшением подвижности.

Однако, вы знаете, что Кольради вывел эмпирическое уравнение, в которое эквивалентная проводимость связал с концентрацией для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

$$\lambda = u_{\infty} + v_{\infty}$$

$$\lambda = u + v, \text{ то}$$

$$u + v = u_{\infty} + v_{\infty} - A\sqrt{c}$$

$$A = B_1 + B_2$$

Тогда:

$$u + v = u_{\infty} + v_{\infty} - B_1\sqrt{c} - B_2\sqrt{c}$$

Из уравнения следует, что

$$u = u_{\infty} - B_1\sqrt{c}$$

$$v = v_{\infty} - B_2\sqrt{c}$$

Дебай и Бокель объяснили изменение эквивалентной электропроводности и подвижности ионов (именно уменьшение) сильных электролитов при увеличении концентрации присутствием ионной сферы.

При наложении внешнего электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная сфера в противоположную. Это приводит к возникновению тормозящих сил, которые можно разделить на II класса:

- 1) катафоретические или электрофоретические.
- 2) Релаксационные.

Возникновение катафоретических сил объясняется тем, что под действием электрического поля ионы, составляющие ионную атмосферу сами перемещаются в противоположную сторону вместе с сольватирующими их молекулами растворителя, что создает торможение передвижению иона; при этом электропроводность падает. Естественно, чем больше концентрация раствора, тем больше тормозит электрофоретический эффект.

Действие релаксационных сил вызвано тем, что во время движения ионов впереди них создается новая ионная атмосфера, в то время как старая ионная атмосфера позади иона исчезает. Но эти изменения не могут происходить мгновенно. В связи с этим при движении иона происходит нарушение симметричности ионной атмосферы. Причем плотность ионной

атмосферы сзади оказывается больше, чем спереди. Вполне очевидно, что появление асимметрии тоже приводит к тормозящему действию. Этот эффект получил название асимметрии или релаксации.

Важным экспериментальным доказательством правильности теории Дебая – Гюкелля является рост электропроводности с увеличением частоты поля (эффект Дебая - Фалькенгагена) и его напряженности (эффект Вина).

Эффект Вина состоит в том, что при увеличении напряжения на электродах электропроводности электролитов возрастает, стремясь к величине  $\lambda_{\infty}$ . При сильных полях, порядка 100000В/см, скорости ионов достигают метра в секунду. При этом скорости, приобретаемые ионами под влиянием больших электрических полей, могут стать столь значительными, что фактическое время взаимодействия ионов станет меньше времени, необходимого для образования ионной атмосферы. В связи с этим геон облако не сможет образоваться и ионы начнут двигаться так быстро, как если бы они испытывали только сопротивление, вызванное вязкостью растворителя.

Эффект Дебал – Фалькенгогена или дисперсия электропроводимости, сводится к тому, что электронное поле электролитов возрастает с ростом частоты переменного тока. Это явление можно объяснить следующее.

При движении ионов в результате частичного смещения ионной атмосферы в сторону, противоположное движению иона, возникает релаксационный эффект, являющийся следствием асимметрии в распределении зарядов вокруг иона. Если направление поля меняется за промежуток времени меньший, чем время релаксации, то ионная атмосфера не будет успевать разрушаться, что приведет к уменьшению асимметрии. При достаточно большой частоте релаксационный эффект сводится к нулю и сохранится только влияние катафоретического эффекта.

Следовательно электропроводность возрастает.

Что же за величина время релаксации? Это время по истечению которого ионная атмосфера исчезает после удаления центрального иона.

По теории Дебая – Фалькенгагена:

$$\theta = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{c \cdot \lambda \cdot z}$$

где  $c$  – концентрация, г-экв/л

Частота переменного тока  $\nu$ , при которой можно ожидать возрастания электропроводности – это величина обратная времени релаксации.

$$\nu = \frac{1}{\theta} = \frac{c \cdot \lambda \cdot z}{71,3} \cdot 10^{10}$$

Для растворов одновалентных солей при  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  эффект Дебая-Фалькенгагена проявляется при чистоте колебаний  $10^9$  колебаний в секунду. При больших – эффект релаксации исчезает. Следовательно, частотный эффект должен быть меньшим, чем эффект Вина, и сопоставляя их значения можно рассчитать эффект уменьшения эффективности на составляющие, обуславливая электрофоретическим и релаксационным торможением.

В дальнейшем в теорию Дебая – Фальгагена ... вывел теоретическое уравнение, которое количественно связывает эквивалентную электропроводность с концентрацией и позволяет вычислить электрофоретический и релаксационный эффекты.

Для бинарных одновалентных водных электролитов уравнение Онзагера имеет следующий вид:

$$\lambda' = \lambda_{\infty} - \left[ \frac{8,2 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \lambda_{\infty} + \frac{82,4}{(DT)^{\frac{1}{2}} \eta} \right] \sqrt{c'}$$

где первое слагаемое – характеризует эффект релаксации

второе слагаемое - электрофоретический эффект

$D$  – диэлектрическая проницаемость

$\eta$  - коэффициент вязкости

$T$  – температура

$C'$  – концентрация

Уравнение Онагера согласуется с эмпирической формулой Кольрауша в интервале средней концентрации. Это является существенным доводом в пользу электростатической теории электролитов.

### **Зависимость подвижности ионов от $t^0$ .**

С повышением  $t^0$  предельной подвижности ионов, а также и их удельная электропроводность увеличивается.

При нагревании раствора электролита на  $1^0$  электропроводность возрастает на 2% (Кондуктометрия). Такой положительный температурный коэффициент подвижности ионов объясняется тем, что при повышении  $t^0$  вязкость среды уменьшается. Исходя из уравнения Стокса Вальден пришел к выводу, что

$$u\eta = \frac{ze}{6\pi r} = const$$

Закон Вальдена гласит, что произведение подвижности иона на коэффициент вязкости раствора величина постоянная, а  $t^0$  коэффициент подвижности, которая является обратной величиной  $t^0$  коэффициента вязкости, так же в этом случае должен быть постоянен. А именно, если температурный коэффициент подвижности большинства ионов в водных растворах равен 2%, то обратная тому коэффициенту величина вязкости в водной среде так же 2%, а произведение подвижности на вязкость растворителя (воды) с  $t^0$  почти не изменяется

$$\lambda_{\infty} = u_{\infty} + v_{\infty}$$

Для слабых

$$\lambda_{\infty} = (u + v)\alpha$$

Эквивалентная электропроводность с повышенной  $t^0$  иногда падает. Объясняется это тем, что уменьшается диэлектрическая проницаемость раствора электролита при нагревании. Такой эффект для сильных электролитов также характерен, но он по сравнению с величинами вязкости и подвижности оказывается незначительным.

### **Вопросы для самоподготовки:**

- 1) Что означает термин: «абсолютная скорость движения ионов»? Какова размерность этой величины?
- 2) Каково соотношение абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью?
- 3) Сформулируйте закон независимого движения Кольридиса.
- 4) Какова причина аномальной подвижности ионов  $(H_3O)^+$ ?
- 5) Объясните причину возникновения катафоретического и релаксационного эффектов.
- 6) Справедливо ли уравнение Онзагера для концентрированных растворов «сильных» электролитов? Ответ обоснуйте.
- 7) В чем заключается эффект Вина.? При каких значениях напряженности электрического поля он обнаруживается?
- 8) В чем заключается эффект Дебая – Фалькенгагена? Какова частота тока, при которой наблюдается этот эффект?
- 9) Как влияет температура на релаксационный и катафоретический эффекты?
- 10) Сформулируйте закон Вальдина.

### **Литература:**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. II, М., «Химия». 1966, с.414-416.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа. 1978. С. 100-105.

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1969 г.С.100-125; 1975 г. С. 100-137

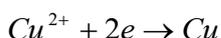
## Лекция 7. Электролиз растворов и расплавов электролитов.

*Электролиз; восстановление; окисление; законы Фарадея; выход по току; электрохимический эквивалент.*

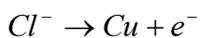
### Электролиз растворов и расплавов электролитов. Законы Фарадея.

#### Причины отклонения от законы Фарадея.

Процесс прохождения постоянного электрического тока через растворы или расплавы называется электролизом. Этот широко используемый в технике процесс был впервые описан Петровым, а в дальнейшем детально изучен Фарадей. Фарадей показал, что электрический ток в растворах электролитов переносится ионами. В электрическом поле движение ионов направлено, причем положительные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательные – к аноду. На поверхности электродов ионы теряют свой заряд и образуются электронейтральные атомы (или группы атомов). Этот процесс называют первичным электродным процессом. Так, при электролизе  $\text{CuCl}_2$  на катоде восстанавливаются ионы  $\text{Cu}$ , т.е.



Одновременно на аноде происходит окисление  $\text{Cl}$



Таким образом, катод можно рассматривать как электрохимический восстановитель, анод – как электрохимический окислитель. Продукты, образующиеся в результате разряда ионов, может в дальнейшем химически изменяться, реагируя с материалом электродов, растворителем или друг с другом. Эти реакции называют вторичными электродными процессами.

Фарадей установил также количественные законы электролиза, называемые законами Фарадея.

Согласно I закону Фарадея, количество вещества, выделяющегося при электролизе, прямо пропорционально силе тока, протекающего через раствор и времени его прохождения, т.е. пропорционально количеству тока, прошедшего через раствор, и не зависит от других факторов ( $C_{\text{раствора}}$ ,  $t^0$  и т.д.)

Математически этот закон выражается уравнением:

$$\Delta m = k_{\text{э}} \cdot I \cdot t = k_{\text{э}} \cdot Q$$

где  $\Delta m$  – количество прореагировавшего вещества.

$k$  – некоторый коэффициент пропорциональности

$Q$  – количество электричества =  $I \cdot t$

Если  $Q=1$ , то  $\Delta m=k_{\text{э}}$ , т.е. коэффициент пропорциональности представляет собой количество вещества, прореагировавшего в результате протекания единицы  $Q$ . Коэффициент пропорциональности называется электрохимическим эквивалентом.

II закон Фарадея дает возможность сравнивать количества различных веществ, разряжающихся при электролизе. Если количество вещества, выделяющегося при прохождении через раствор 1 кул (1 А·сек), называть электрохимическим эквивалентом, то, как показал Фарадей, электрохимические эквиваленты пропорциональны химическим эквивалентам, выделяющихся при электролизе веществ. Иными словами, для выделения 1 г-эquiv любого вещества необходимо одно и то же количество тока, равное  $F=96500$  кул. Это число называется числом Фарадея. Законы Фарадея являются абсолютно точными. Они связаны с тем, что г-эquiv любого иона имеет один и тот же заряд. Из отношения числа Фарадея к числу Авагадро легко найти элементарный электрический заряд (заряд электрона):

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = const$$

$$Q = 1 \text{ Ф}$$

$$\Delta m_1 = F k_{\text{э}1} = A_1$$

$$\Delta m_2 = F k_{\text{э}2} = A_2$$

$$\Delta m_3 = F k_{\text{э}3} = A_3$$

Откуда  $Fk_{\text{э}}$  при  $q=1F$

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = const = 1$$

Это уравнение позволяет объединить оба закона Фарадея в виде одного общего закона, по которому количество электричества = 1 Фарадею (96500 к) всегда изменяет электрохимический 1 г-экв любого вещества, независимо от его природы.

Однако вследствие побочных явлений часто наблюдаются кажущиеся отклонения от законов Фарадея. Они сводятся к тому, что на электродах одновременно разряжается несколько ионов (например, на катоде выделяется не только металл, но и  $H_2$ ). Естественно, что при определении выделения лишь одного продукта будут наблюдаться отступления от законов Фарадея (т.к. они учитывают выделение всех разряжающихся ионов). Кажущиеся отклонения от законов Фарадея могут обуславливаться также вторичными электродными процессами ( взаимодействие выделившихся продуктов друг с другом, растворителем или материалом электролиза. Могут быть также истинные (не кажущиеся) отступления от законов Фарадея. Это наблюдается в системах со смешанной проводимостью. В них при электролизе выделяется меньше вещества, чем это следует из законов Фарадея, т.к. они относятся только к ионной составляющей проводимости.

Для характеристики наблюдаемых на практике отступлений от законов Фарадея в технике было введено понятие выход по току. Этой величиной

называют отношение реально выделяющегося количества продукта к тому количеству, которое рассчитывается по законам Фарадея.

$$B_m = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

$q_i$  – количество  $Q$ , расходуемое на данную реакцию

$\sum q_i$  – общее количество прошедшего электричества.

В %  $B_m = \frac{q_p}{q_n} \cdot 100\%$ ,  $q_p$ ,  $q_n$  – количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея и прошедшее фактически.

Если нет побочных явлений (и при чисто ионной проводимости среды), выход по току  $\eta$  равняется 1. Это широко используется на практике в кулонометрии при точных измерениях количества тока, протекающего через электрическую цепь. Техника кулонометрии вкратце сводится к тому, что для измерения количества тока, протекающего через цепь, в нее последовательно вводят, так называемый, кулонометр, в котором происходит электролиз, не осложняющийся побочными явлениями. По весу выделившегося в кулонометре вещества рассчитывают количество тока, прошедшего через цепь. Особенно точным является так называемый серебряный кулонометр, заполненный раствором  $\text{AgNO}_3$ . При этом 1 кул тока приводит к выделению 1,118 мг Ag.

Скорость электрохимической реакции  $v$  определяется как количество электричества, изменившегося за единицу времени, т.е.

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt}$$

Поскольку между количеством прореагировавшего вещества и количеством прошедшего тока есть прямая пропорциональность, то можно написать:

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt} = k_s \frac{dq}{dt} = k_s \cdot I$$

и скорость электрохимической реакции оказывается пропорционально силе  $I$ . Т.к. для каждой данной реакции  $k_0$  величина постоянная, то сила тока  $I$  представляет собой удобный способ выражения скорости любого электрохимического превращения. Если силу тока отнести к  $1\Phi$ , то частное будет скоростью электрохимической реакции в единицах г-экв вещества, а частное  $\frac{I}{zF}$  - той же скоростью, но в единицах г-моль вещества.

Характерной особенностью всех электрохимических реакций является то, что они совершаются на границе раздела электрод-электролит и поэтому их скорость зависит от величины поверхности раздела  $S$ . В связи с этим принято относить скорость электрохимической реакции к единице поверхности раздела и определить ее как плотность тока

$$i = \frac{I}{S}$$

Чаще всего скорость электрохимической реакции выражается в  $\text{А/см}^2$ ,  $\text{А/дм}^2$ ,  $\text{А/м}^2$ .

На основании законов Фарадея можно подсчитать, какое количество электричества потребуется для получения необходимого количества продукта электрохимической реакции. Определяют расход  $Q$ , но не электрической энергии, которая при получении одного и того же вещества будут не одинаковы. Если величина  $F$  дает  $Q$ , необходимого для получения 1 г-экв любого вещества, то расход электроэнергии в этом случае будет  $=F \cdot E$ .

Напряжение в ванне  $E$  может изменяться в зависимости от условий проведения электрохимической реакции.

Электролиз проводят как водных растворов электролитов, так и расплавов. При электролизе водных растворов обязательно необходимо учитывать интервал потенциалов электрохимической устойчивости воды. Так,  $\text{H}_2\text{O}$  устойчива при  $\text{pH}=0$  в интервале потенциалов  $0,0-1,23 \text{ В}$ , а при

$\text{pH}=14 - 0,83 \div 0,40 \text{ В}$ , если не принимать в расчет перенапряжения  $\text{H}_2$  и выделение  $\text{O}_2$ .

В интервале потенциалов электрохимической устойчивости  $\text{H}_2\text{O}$  электродные реакции не осложнены выделением  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$  и выход по току должен составлять 100%. За ее пределами параллельно с протеканием основной катодной реакции возможно восстановление  $\text{H}_2$  или окисление  $\text{O}_2$  из  $\text{H}_2\text{O}$ . Этим объясняется растворение в  $\text{H}_2\text{O}$ . Этим объясняется растворение в  $\text{H}_2\text{O}$  таких активных металлов как Li, Na, K, Ca... Нельзя из  $\text{H}_2\text{O}$  раствора выделить со 100% выходом по току Cl, т.к.  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ .

Из расплавов электролизом получают металлы, которые не удается восстановить из  $\text{H}_2\text{O}$  растворов. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с разложением  $\text{H}_2\text{O}$ . Расплавы щелочей и солей хорошо диссоциируются на ионы при высоких  $t^0$ . Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в водных растворах. Поэтому сопротивление расплавов мало.

Процесс электролиза расплавов осложняется высокой химической активностью продуктов электролиза, возможностью их взаимодействия с газами воздуха, с электролитом и с материалами, из которых изготовлена ванна. Продукты электролиза должны быть полностью разделены, а вещества, применяемые в качестве электролитов не должны содержать посторонних примесей.  $T^0$  плавления многих оксидов и солей бывает высокой. Поэтому в электролит добавляют такие вещества, которые снижали бы ее.

Выход по току при электролизе из расплавов меньше 100%. Это объясняется взаимодействием восстановленного металла с солью по уравнению реакции:  $\text{MA}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{MA}$  и окислению соединений с пониженной степенью окисления на аноде:  $\text{M}^+ - e^- \rightarrow \text{Me}^{2+}$ . Продукты анодной реакции могут достигать катода и снижать  $\text{V}_\tau$ . Поэтому необходимы оптимальные условия эксперимента для обеспечения высокого  $\text{V}_\tau$ .

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Какой процесс называется электролизом?
2. Сформулируйте I и II законы Фарадея.
3. Что означает термин “ электрохимический эквивалент”?
4. Приведите формулы расчета величины выхода по току.
5. Перечислите случаи отклонения от законов Фарадея.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. II, М., «Химия». 1966, с.572-574.
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1969 г. С.279-284

## ЛЕКЦИЯ 8. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ.

*Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы; Вольты и Гальвани потенциал, электрохимический потенциал; нулевой раствор.*

**Электрические потенциалы на фазовых границах. Поверхностный, внешний и внутренний потенциалы, Вольты и Гальвани потенциал.**

### **Электрические потенциалы на фазовых границах.**

Электродные процессы как правило всегда связаны с изменением заряда атомов или атомных групп, т.е. представляют собой окислительно-восстановительные процессы. Для получения электрического тока, необходимо чтобы эти процессы проходили на разных электродах в результате чего электрические потенциалы электродов были бы различны. Поэтому требуется рассмотреть возникновение скачков потенциала на фазовых границах металла и раствора.

Рассмотрим в начале границу раствора с воздухом. Поскольку силы, действующие на первый слой молекул растворителя со стороны воздуха и со стороны раствора существенно различны, то распределение частиц растворителя вблизи поверхности отличаются от их хаотического распределения в объеме. На поверхности раствора возникает некоторая предпочтительная ориентация молекул растворителя, а если эти молекулы полярны, то их ориентация можно привести к пространственному разделению зарядов и возникновению соответствующий разности потенциалов. Другой причиной электрической разности потенциалов на свободной поверхности раствора может быть различное расстояние анионов

и катионов, находящихся в поверхностном слое раствора, до границы раздела фаз. Разность потенциалов на границе раствор-воздух называется **поверхностным потенциалом**  $\varphi_0$ .

Поверхностный потенциал возникает также и на границе металла с воздухом или вакуумом. Механизм его образования можно объяснить: согласно принципу Паули на одном (нулевом) уровне можно одновременно находиться лишь два электрона с противоположно ориентированными спинами. Следующие две  $\bar{e}$  должны располагаться уже на более высоком энергетическом уровне и т.д. Поэтому в среднем  $\bar{e}$  металла имеют значительную кинетическую энергию, которая не обращается в нуль даже при абсолютном нуле. В результате этого электронный газ выходит за пределы решетки и создает поверхностный потенциал  $\varphi_0$ .

Рассмотрим теперь ту составляющую электрического потенциала исследуемой фазы (м-м или раствора), которая связана со свободными электростатическими зарядами этой фазы. Так, например, если металлический шарик радиусом  $R$  несет свободный заряд  $q$ , то, как следует из законов электростатики, работа перенесения единичного заряда из бесконечности к поверхности шарика будет равна  $\frac{q}{R}$ . Эта работа определяет так называемый внешний потенциал металлической фазы ( $\Psi^M$ ).

Раствор также может нести некоторое количество свободных электростатических зарядов на своей поверхности. Поэтому внешний потенциал раствора ( $\Psi^P$ ) представляет собой работу перенесения единичного пробного заряда из бесконечности в ( $\cdot$ ) вблизи поверхности раствора.

Обычно считают, что внешний потенциал – это потенциал в точке, находящейся на расстоянии  $10^{-6}$  м от поверхности металла или раствора.

Алгебраическая сумма внешнего и поверхностного потенциала определяет так называемый внутренний потенциал металла или раствора.

$$\Phi^{(m)} = \psi^{(m)} +_0 0_m = \psi^{(m)} -_m 0_0$$

$$\Phi^{(p)} = \psi^{(p)} +_0 0_p = \psi^{(p)} -_p 0_0$$

Отсюда, внутренний потенциал представляет собой работу перенесения единичного пробного заряда из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь данной фазы, причем работа эта не должна учитывать «химической» энергией взаимодействия пробного заряда с данной фазой.

В реальных условиях всегда изменяется общая работа перенесения заряженной частицы.

Работа перенесения одного моля реальных заряженных частиц из бесконечно удаленной точки в вакууме внутрь данной фазы называется электрохимическим потенциалом.

Электрохимический потенциал и внутренний связаны соотношением:

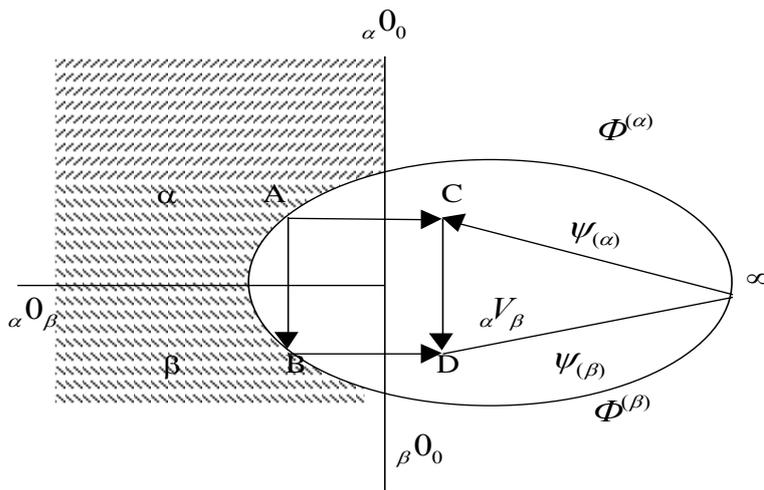
$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + ZiF\Phi^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + ZiF\psi^{(\alpha)} + ZiF_0 0_\alpha$$

где  $\mu_i^{(\alpha)}$  - химический потенциал частиц  $i$  в фазе  $\alpha$

$Zi$  – заряд частицы  $i$  с учетом знака

$F$  – число Фарадея.

Рассмотрим теперь скачки потенциала на границе двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$  (на границе различных металлов, металл-раствор).



Между точками А и В, взятыми внутри фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , имеется некоторая разность потенциала  ${}_{\alpha}O_{\beta}$ . Величина  ${}_{\alpha}O_{\beta}$  представляет собой работу перенесения единицы воображаемого заряда, не взаимодействующего с

фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , из точки А в точку В, и называется гальвани- потенциалом. Кроме гальвани – потенциала, между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  можно установить еще одну разность потенциалов  ${}_{\alpha}V_{\beta}$  - между точками С и D, находящихся в вакууме (в воздухе) вблизи фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Величина  ${}_{\alpha}V_{\beta}$  называется вольта - потенциалом (расстояние  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ см.).

Поскольку работа перенесения заряда из одной точки в другую не зависит от пути переноса, то вместо гальвани – потенциала,  ${}_{\alpha}O_{\beta}$  можно записать разность двух внутренних потенциалов:

$${}_{\alpha}O_{\beta} = \Phi^{(\beta)} - \Phi^{(\alpha)}$$

а вместо вольта – потенциала  ${}_{\alpha}V_{\beta}$  - разность двух внешних потенциалов

$${}_{\alpha}V_{\beta} = \Psi^{(\beta)} - \Psi^{(\alpha)}$$

Экспериментально измерить гальвани – потенциал невозможно, т.к. точки лежат в разных фазах. В то же время вольта – потенциал, т.е. разность потенциалов между точками, находящимися в одной фазе, экспериментально определению. В обычных электрохимических экспериментах при помощи вольтметра или потенциометра всегда определяется разностью потенциалов на концах цепи, которая заканчивается проводниками из одного и того же металла.

Рассмотрим теперь процесс установления равновесия между металлом и раствором, содержащими одноименные ионы  $i$ . В общем случае до соприкосновения металла с раствором электрохимические потенциалы ионов  $i$  в металле и растворе не равны:  $\mu_i^{-(\alpha)} \neq \mu_i^{-(\rho)}$ . После приведения металла в контакт с раствором значения  $\mu_i^{-(\alpha)}$  и  $\mu_i^{-(\rho)}$  должны выровняться.

Процесс выравнивания электрохимических потенциалов происходит как за счет направленного перемещения ионов  $i$  из металла в раствор (или наоборот), так и за счет перетекания свободных зарядов, находящихся на открытой поверхности металла и раствора и создающих электростатическое поле в вакууме, с одной исследуемой фазы на другую.

В результате I первого процесса происходит изменение гальвани – потенциала  ${}_m 0_p$ , связанное с появлением так называемого ионного двойного электрического слоя. Кроме скачка потенциала в этом ионном слое, который обозначается  $\Delta 0$ , гальвани – потенциал  ${}_m 0_p$  будет также содержать поверхностные скачки потенциала, находящиеся целиком в металле и растворе. Эти скачки существовали и до контакта металла с раствором:  ${}_m 0_0$  и  ${}_p 0_0$ , но после контакта измениться должны. Изменение  ${}_m 0_0$  связано с тем, что электрический газ металла выходит теперь не в воздух, а в раствор. Ориентация диполей растворителя на границе с металлом может стать иной, чем на границе с воздухом. Таким образом:

$${}_m 0_p = {}_m 0'_0 + {}_0 0'_p + \Delta 0$$

где  ${}_m 0'_0$  и  ${}_0 0'_p$  – поверхностные потенциалы металла и раствора, измененные в результате их контакта.

Вследствие второго процесса связанного с выравниванием  $\mu_i^{-(m)}$  и  $\mu_i^{-(p)}$ , а именно перетекания свободных электростатических зарядов с поверхности одной фазы на другую, происходит изменение внешних потенциалов металла и раствора, являющихся слагаемыми электрохимического потенциала.

Изменение внешних потенциалов (а следовательно, вольта – потенциал) на 8-9 порядков чувствительнее к перетеканию свободных зарядов, чем изменение гальвани – потенциала к переходу соответствующего количества ионов через границу раздела металл – раствор.

Соотношение двух процессов при установлении электрохимического равновесия: переход ионов металла через границу электрод – раствор и перетекание свободных зарядов с поверхности одной фазы на другую, зависит как от концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, так и от степени изменения поверхностных потенциалов на границе металла с раствором (т.е. от  ${}_m\theta'_{0-} - {}_m\theta_0$  и  ${}_p\theta'_{0-} - {}_p\theta_0$ ).

Для данной системы можно подобрать такую концентрацию потенциалопределяющих ионов  $i$ , чтобы контакт металла с раствором не сопровождался направленным переходом этих ионов через границу раздела.

Такие растворы Нернстом были названы нулевыми. В нулевом растворе  $\Delta\theta=0$  и гальвани – потенциал на границе металл – раствор можно представить:

$${}_m\theta_p = {}_m\theta'_p + {}_0\theta'_p$$

Поскольку в этом случае при постоянном составе раствора увеличение поверхности раздела между металлом и раствором не требует подвода электричества извне, концентрация нулевого раствора можно подобрать опытным путем.

В электрохимии электродом называют как электрохимическую систему, включающую металл и раствор электролита, так и собственно металл. С точки зрения электродной реакции электрод – это система металл – раствор электролита, в котором происходит или непосредственный обмен заряженными частицами, или обмен через ряд промежуточных фаз; скорость обмена может быть самый различный.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

- 1) Каковы особенности строения границы раздела двух фаз при наличии в системе ионов и других заряженных частиц?
- 2) Поясните термин: «поверхностный потенциал», «внутренний потенциал», «внешний потенциал», «электрохимический потенциал». Каковы их размерности?
- 3) Можно ли измерить или рассчитать теоретически «гальванический потенциал»?
- 4) Поясните термин «вольта - потенциал». Можно ли измерить или рассчитать теоретически «вольта - потенциал»?

### **ЛИТЕРАТУРА.**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. II, М., «Химия». 1966, с.501-506.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., Высшая школа., 1983. Стр. 16-20.

## ЛЕКЦИЯ 9. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.

*Электродвижущая сила; правильно разомкнутая цепь; закон Вольты; водородный электрод; электронный потенциал; стандартный электродный потенциал; уравнение Нернста; Электроды I и II рода, окислительно-восстановительный электрод*

### **Электродвижущая сила. Закон Вольты. Знак э.д.с. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Определение величины и знака электродного потенциала. Классификация электродов.**

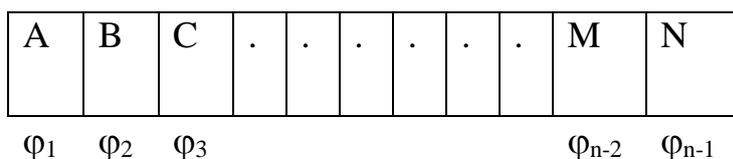
В электрохимии электродом называют как электрохимическую систему, включающую металл и раствор электролита, так и собственно металл. Мы рассматривали ранее, что электрохимические реакция, протекающая на электроде, сопровождается поступлением к электроду или уходом от него электронов при прохождении электрического тока через раствор электролита. При этом возможно, что электрохимическая реакция порождалась внешним источником. А также отметили, что электрохимические реакции, протекающие на 2-х проводниках I и II рода при их соприкосновении могут породить электрический ток, причем эти реакции вызывают протекание электрического тока только, когда цепь замкнута.

Прибор (устройство) для получения электрического тока за счет электрохимических реакций называется электрохимическим (или

гальваническим) элементом. Несколько электрохимических элементов, соединенных последовательно, образуют электрохимическую цепь.

Важнейшей количественной характеристикой электрохимического элемента или цепи является электродвижущая сила (э.д.с.)

Пусть имеется цепь, составленная из проводников А, В, С...



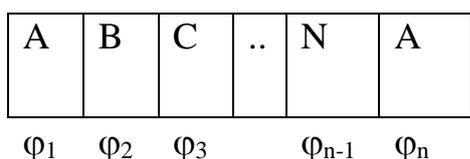
Здесь А/В, В/С – разность потенциалов на границе соприкасающихся проводников  $\varphi_1$ .

Потенциалы А,В,С обозначим через  $\varphi_A, \varphi_B, \dots$

Тогда  $\varphi_1 = \varphi_B - \varphi_A = A/B$ ,  $B/C = \varphi_2 = \varphi_C - \varphi_B \dots$  Отсюда, следовательно, сумма скачков потенциалов на всех поверхностях раздела цепи равно разности потенциалов между проводниками А и N, находящихся на концах цепи:

$$E = \sum_{n=1}^n u_{n-1} = \varphi_N - \varphi_A$$

Величина E – есть э.д.с. цепи проводников.



Рассмотрим цепь, в которой в начале и конце находится один и тот же проводник. Такая цепь называется правильно разомкнутой для проводников I рода.

$$E = A/B + B/C + \dots + M/N + N/A = 0$$

$$E = A/B + B/C + \dots + M/N = A/N$$

Э.д.с. цепи, состоящей из проводников только I рода, равна скачку потенциала между первым и последним проводниками при непосредственном их соприкосновении (закон Вольта).

К правильно разомкнутой цепи проводников, в состав которой входит хотя бы один электролит (проводник II рода) закон Вольта неприменим. Следовательно, электрохимическим элементом (или электрохимическая цепь элементов) являются цепи проводников, включающие хотя бы 1 проводник II рода. Примером может служить элемент Даниэль-Якоби:  $\text{Cu/Zn/ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}(+)$ .

Э.д.с. одного электрохимического элемента является величиной положительной, т.к. она всегда соответствует определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. Обратному процессу, который не может протекать самопроизвольно, отвечает э.д.с. отрицательная. Однако при составлении электрохимической цепи можно процесс направить так, чтобы он сопровождался затратой работы цепи, предположим использовал работу другого элемента. Суммарная э.д.с. равна алгебраической сумме положительных и отрицательных величин. Поэтому необходимо знать правила, согласно которым определяется знак э.д.с. Э.д.с. электрохимической цепи считается положительной, если катионы при работе элемента двигаются в электролите

в направлении от левого электрода к правому. При этом условии левый электрод является отрицательным полюсом, правый – положительным. Если схема цепи записана так, что движение катионов в электролите и электронов во внешней цепи происходит справа налево, то э.д.с. такой цепи отрицательно.

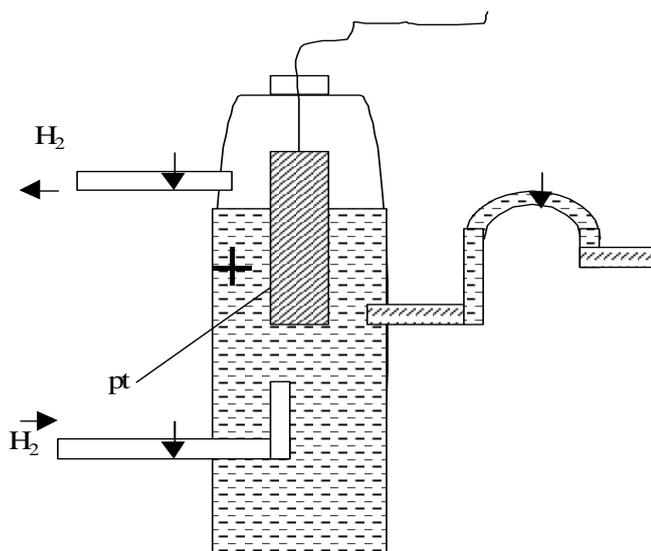
### **Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.**

Способов измерения или расчета абсолютных значений электродных скачков потенциала ( $\Delta\psi$ ) пока не найдено. Однако э.д.с. цепи, состоящий из 2-х или большего числа электродов, доступна прямому определению и равна алгебраической сумме всех межфазных скачков потенциала. В простейшем случае она равна разности 2-х электродных скачков потенциала, т.е. является мерой их относительных значений. Величина каждого из электродных скачков потенциала может быть принята за нулевую точку условной шкалы электродных потенциалов. Международным соглашением установлена шкала потенциалов, по которой скачок потенциала стандартного водородного электрода при всех  $t^0$  равен нулю.

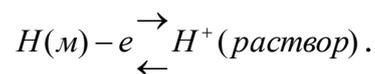
Стандартный водородный элемент состоит из платинированной платины, находящейся в контакте с раствором, активность ионов водорода в котором  $a_{H^+} = 1$ , и омываемой потоком газообразного водорода с летучестью водорода  $f_{H_2} = 1$ . Одна из конструкций водородного электрода можно представить электродный процесс:

$H^+(раствор) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(газ)$  включает:

1. адсорбцию молекулярного  $H_2$  на платине  $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(м)$ ;
2. диссоциацию адсорбированных молекул на атомы, каталитически ускоряемую платиной  $\frac{1}{2}H_2(м) \rightleftharpoons H(м)$ ;



3. ионизацию атомарного водорода и переход его в раствор



Последняя стадия определяет возникновение электродного скачка потенциала и называется

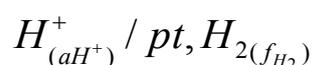
потенциалопределяющей. Таким образом, устанавливается равновесие между ионами  $H_2$  в растворе и газообразном  $H_2$ , и константа равновесия суммарного процесса определяется лишь отношением  $\sqrt{f_{H_2}} / a_{H^+}$ .

Она условно электродный скачок потенциала в условной шкале водородного электрода называется электродным потенциалом и обозначается  $\phi$ . Он равен э.д.с. электрохимического элемента, состоящего из стандартного водородного и данного электродов. Запись такого элемента всегда начинается с водородного электрода, т.е. он считается левым, Форма записи и знак отдельного электрода определяются правилом, утвержденным

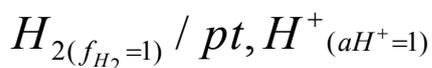
конвекцией Международного союза по чистой и прикладной химии (Стокгольм,1953). По этому правилу слева записывается ионная форма реагирующего вещества; далее прочие фазы в той последовательности, в которой они соприкасаются друг с другом. Справа должен стоять символ молекулярной формы вещества, действующего в электродной реакции или химический символ металла. Фазы, нанесенные на поверхность металла, отделяются запятой; границы раздела жидких и твердых фаз отмечается вертикальными черточками, а границы между жидкими фазами (растворами)- двумя вертикальными черточками (если между ними нет скачка потенциала). Активности веществ указываются в скобках.

Запись по данному правилу соответствует электродному скачку потенциала в направлении от раствора к металлу. Ему приписывается положительный знак и соответствует самопроизвольно протекающая восстановительная реакция. Скачок потенциала в обратном направлении считается отрицательным; ему соответствует окислительная реакция э.д.с. элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и электрода, в котором протекает реакция восстановления, будет, таким образом, положительной.

Согласно правилу водородный электрод запишется:

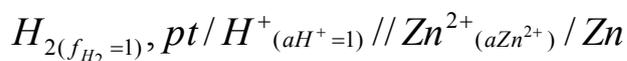


Стандартный  $H_2$  электрод, потенциал которого принят равным нулю и который всегда должен быть левым относительно другого электрода, записывается:



Цинковый электрод записывается в виде:  $Zn^{+2}_{(a_{Zn^{2+}})} / Zn$

А потенциал этого электрода определяется эдс элемента:

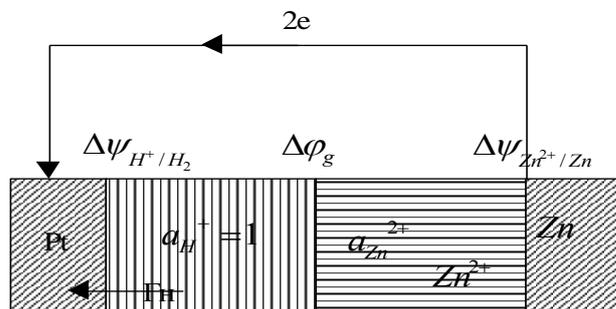


$$\varphi_{H_2/H} = 0, \quad \Delta\psi_{\partial} = 0, \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$

Опыт показывает, что при работе элемента цинк окисляется:  $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ .

Значит, потенциалу цинкового электрода должен быть приписан отрицательный знак. Абсолютная величина потенциала цинкового электрода равна:

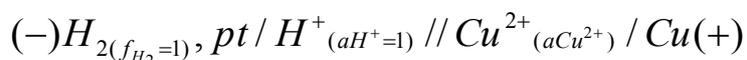
$$E = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\psi_{\partial} + \varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$



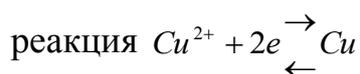
Т.к. заряд цинка отрицательнее заряда Pt, электроны будут переходить от цинка к Pt, т.е. справа налево. В этом же направлении – и это характерно для отрицательного электрода, находящегося в паре со

стандартным водородным электродом – будут переходить и катионы в соответствующих растворах элемента.

В отличие от цинкового электрода медный электрод имеет положительный потенциал, соответствующий положительный эдс элемента:



Здесь в медном электроде самопроизвольно протекает восстановительная



При активностях ионов меди и цинка равных единице, эдс соответствующих элементов определяет стандартные потенциалы медного и цинкового электродов. Стандартные электродные потенциалы образуют ряд, который применительно к системам металл-ионы металла в водном растворе соответствует расположению металлов по их химической активности, т.е. ряд напряжений

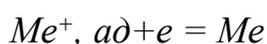
| Электрод           | Na <sup>+</sup> /Na | Zn <sup>2+</sup> /Zn | H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> | Cu <sup>2+</sup> /Cu | Ag <sup>+</sup> /Ag | Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> |
|--------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------|
| φ <sup>0</sup> , В | -2.713              | -0.763               | 0.00                           | 0.337                | 0.799               | 1.359                            |

Разность потенциалов 2-х электродов в водородной шкале равна эдс элемента, составленного у этих электродов и включает 2 электродных скачка потенциала (Δψ) а скачок потенциала металл1-металл2, если диф потенциал раствор1-раствор2 пренебрежимо мал.

### **Зависимость электродного потенциала от концентраций раствора**

Зависимость величины электрического потенциала от концентрации вещества в электролите установлена методами термодинамики.

На электроде Me<sup>+</sup>/Me с равновесным потенциалом φ протекает электрохимическая реакция



Для равновесного процесса при постоянных T и P убыль изобарного потенциала (-ΔG) равна максимальной полезной работе A, которая на 1 г-ион Me<sup>+</sup> электрохимического элемента равна работе электрического тока zFφ

$$A' = -\Delta G = zF\varphi$$

При переходе 1 г-иона металла из раствора в электрод изменение ΔG равно разности химических потенциалов вещества в 2-х фазах: в растворе (μ<sup>\*</sup>) и в электроде (μ<sup>\*</sup>):

$$\Delta G = \mu_+'' - \mu_+'$$

При постоянных Р и Т в электроде постоянного состава (чистый металл)

$$\mu_+'' = \mu_+' = const$$

В растворе

где  $\mu_+'^0$  - химический потенциал иона в растворе в стандартном состоянии; эта величина при заданной  $t^0 = const$ .

$$\text{Таким образом : } \Delta G = \mu_+' - [\mu_+'^0 + RT \ln a_+]$$

$$\text{Тогда } -zF\varphi = \mu_+' - [\mu_+'^0 + RT \ln a_+]$$

$$\varphi = -\frac{\mu_+'^0 - \mu_+'}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_+$$

$\varphi^0$  при постоянных Р и Е величина const

$$\text{И тогда } \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации ( $a_+ \rightarrow m_+, c_+, x_+$ ) в зависимости от выбора меры концентрации и соответственно стандартного состояния для активности.

Величина  $\varphi^0$  – есть потенциал электрода относительно раствора, где соответствующие ионы имеют активность, равную 1, называется стандартным электродным потенциалом. Это уравнение носит название уравнения электродного потенциала Нернста.

## Классификация электродов.

Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды I и II рода и окислительно-восстановительные или редокс-электроды.

**Электроды I рода.** Это металлические или газовые электроды, обратимые по отношению к ионам металла, водорода, хлора и т.д., от активности которых зависит потенциал электрода. Примерами могут служить

| Электрод   | Схематическая запись                 | Электродная реакция   | Выражение для потенциала электрода  |
|------------|--------------------------------------|---|---|
| Медный     | $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$           | $\text{Cu}^{2+} + 2e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Cu}$           | $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$                          |
| Водородный | $\text{H}^+/\text{Pt}, \text{H}_2$   | $\text{H}^+ + e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \frac{1}{2} \text{H}_2$   | $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}$   |
| Хлорный    | $\text{Cl}^-/\text{Pt}, \text{Cl}_2$ | $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Cl}^-$ | $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{a_{\text{Cl}^-}}$ |

Для электродов I рода электродное равновесие можно рассматривать как обмен или катионом, или анионом между металлом и раствором электролита.

**Электроды II рода.** Они представляют собой металлы, покрытые слоем малорастворимой соли металла и опущенные в раствор хорошо

растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью. Эти электроды можно рассматривать обратимыми как по отношению к катиону, так и к аниону, т.е. электродное равновесие представляет собой обмен катионом между металлом и труднорастворимой солью и обмен анионом между раствором и этой солью. Поэтому их потенциал можно выразить через активности катиона или аниона. Примерами могут быть

| Электрод       | Схематическая запись                            | Электродная реакция   |
|----------------|---|---|
| Каломельный    | $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ |
| Хлорсеребряный | $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$            | $\text{AgCl} + e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} \text{Ag} + \text{Cl}^-$               |

Если рассматривать эти электроды как обратимые по отношению к катиону, то их потенциалы можно вычислить по уравнениям:

$$\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Активность ионов серебра или ртути определяется произведением активностей  $L_a$  постоянной при данной  $t^0$ . Поэтому  $a_{\text{Ag}^+} = L_{\text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-}$  и

$$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag} = \varphi_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$\text{где } \varphi_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}$$

Описанные электроды II рода отличаются постоянством потенциала и поэтому употребляются в качестве электродов сравнения. С другими электродами они составляют гальванические элементы, в которых потенциал электрода сравнения известен. Измерив эдс составленного таким образом элемента, можно определить потенциал интересующего нас электрода.

**Окислительно-восстановительные электроды.** Это такие электроды, металл которых не принимает участия в электродной реакции, а лишь посредничает в передаче электронов от окислителя к восстановителю, находящимся в одном растворе.

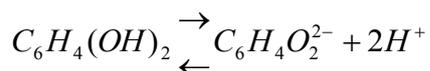
Простым примером такого электрода может служить платина, опущенная в раствор, содержащий  $FeCl_2$  и  $FeCl_3$ . При сочетании такого электрода с другими происходит окисление  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  или восстанавливается

$Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ :  $Fe^{3+} + e \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} Fe^{2+}$ . В сущности, отличие такого электрода от

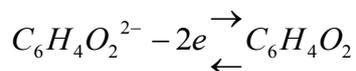
рассмотренных заключается в том, что здесь продукты окисления или восстановления остаются в растворе, а металл обменивается с компонентами раствора электронами. Электродный потенциал  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  электрода равен:

$$\varphi_{ox,Red/Me} = \varphi_{ox,Red/Me}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

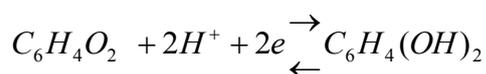
Среди редокс-электродов широкое применение получил хингидронный электрод, который используется для определения рН раствора. Хингидронный электрод представляет собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, насыщенный хингидроном. Хингидрон-эквивалентная смесь 2-х органических веществ –хинона  $C_6H_4O_2$  и гидрохинона  $C_6H_4(OH)_2$ . Гидрохинон – слабая кислота в незначительной степени диссоциирует на ионы.



В свою очередь, ион гидрохинона может окисляться в хинон:



если образующиеся в реакции электроны будут отводиться. В частности, этот процесс может быть осуществлен в гальваническом элементе. Суммарная реакция, протекающая на электроде, выражается уравнением:



Потенциал хингидронного электрода:

$$\varphi_{x,2x} = \varphi_{x,2x}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x a_{H^+}^2}{a_{x,2x}}$$

В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала и поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными. Тогда выражение для электродного потенциала принимает вид:

$$\varphi_{x,2x} = \varphi_{x,2x}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}$$

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Что означает термин «э.д.с.»?
2. Какая цепь называется правильно разомкнутой?
3. Может ли э.д.с. цепи гальванического элемента быть величиной отрицательной?
4. Что означает термин «электродный потенциал»?
5. Дайте определение «стандартного водородного электрода» ?
6. Чем определяется знак электродного потенциала?
7. Что означает термин «стандартный электродный потенциал»?
8. Каковы правила записи реакций, протекающих на электродах?
9. Как рассчитывают значение э.д.с. на основе величин электродных потенциал?
10. Приведите вывод уравнения Нернста.
11. Объясните классификацию электродов. Приведите примеры таких электродов.

### **Литература.**

## ЛЕКЦИЯ 10. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

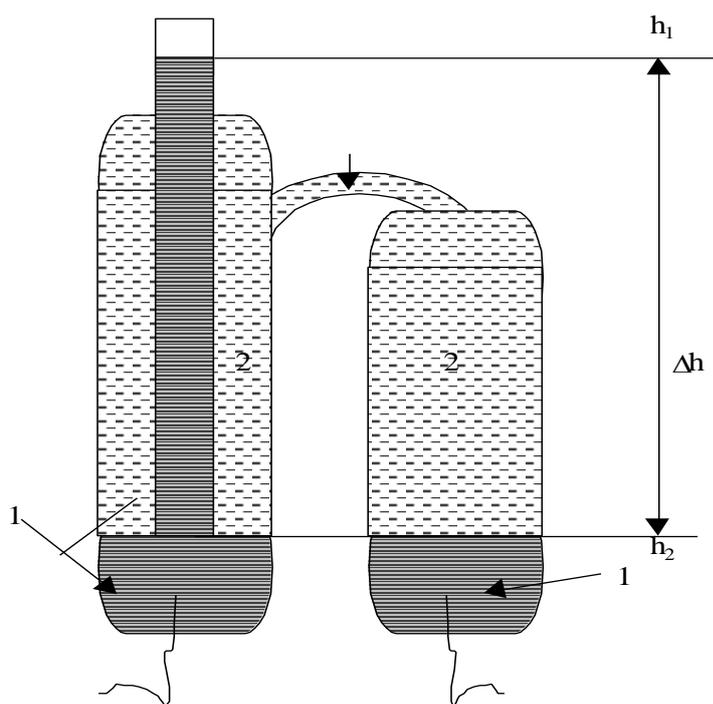
*Физические цепи; аллотропические и гравитационные цепи; химические и концентрационные цепи; электрохимические цепи с переносом и без переноса ионов; диффузионный и жидкостный потенциалы.*

**Классификация электрохимических цепей. Концентрационные цепи с переносом ионов. Диффузионный и жидкостный потенциалы.**

**Концентрационные цепи без переноса ионов.**

Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам:

- 1) по источнику электрической энергии в цепи;
- 2) по наличию или отсутствию в цепи границы 2-х различных растворов: соответственно цепи с переносом и без переноса.

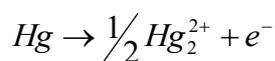


В физических цепях источником электрической энергии служит различие в физическом состоянии 2-х одинаковых по своему химическому составу электродов. Эти электроды погружены в один и тот же раствор и при работе цепи электрод, находящийся в

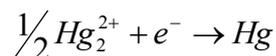
менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние.

Физические цепи - это цепи без переноса. Разновидностью физической цепи являются аллотропные цепи, в которых менее устойчивое состояние одного электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации данного металла. Другая разновидность физических цепей - это гравитационные цепи. Такие цепи были впервые реализован русским электрохимиком Р.А.Колли (1875). Гравитационная цепь из 2-х ртутных электродов в растворе  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  представлена на рис. Левый электрод с более высоким уровнем ртути обладает большим запасом потенциальной энергии по сравнению с правым электродом. Этот избыток потенциальной энергии в расчете на 1 г-экв металлической ртути составляет  $M_{\text{Hg}} g \Delta h / 1000$   $M_{\text{Hg}}$  - молекулярная масса ртути,  $g$  - ускорение силы тяжести,  $\Delta h$  - разность

уровней ртути. При работе цепи на левом электроде происходит растворение ртути:



на правом



В результате этих двух электродных процессов происходит перенос металлической ртути из левой в правую часть, который направлен на выравнивание уровней ртути.

Поскольку источником электрической цепи является потенциальная энергия, то ЭДС гравитационной цепи равна

$$E = M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h / 1000 \cdot F$$

В концентрационных цепях оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе: они отличаются только концентрацией компонентов ОХ или Red. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями одних и тех же химических компонентов.

В химических цепях источником электрической энергии является свободная энергия химической реакции, протекающей в электрохимической системе.

Одним электродов таких цепей должен быть обратимым по катиону, а другой - по аниону.

Например:

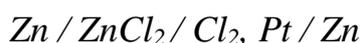
амальгамный электрод - электрод 2 рода



газовый электрод - электрод 2 рода



электрод 1 рода - газовый электрод



Среди различных химических реакций без переноса большое значение имеет цепь



лежащая в основе стандартного элемента Вестона. Э.д.с. этого элемента обладает большой стабильностью, а потому он используется в качестве стандарта при потенциометрических измерениях. Э.д.с. =  $1,0183-4 \cdot 10^{-5}$  В ( $t = 20^{\circ}C$ ).

Химические цепи с переносом - это цепи, в которых имеется или непосредственное соединение 2-х растворов, или их соединение через солевой мостик. Разность соответствующих стандартных потенциалов позволяет в первом приближении оценить э.д.с. этих цепей. В качестве

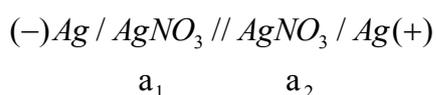
примера химических цепей с переносом можно привести элемент Даниэля-Якоби:



## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ.

### Концентрационные элементы с переносом ионов.

Потенциал металлического электрода возрастает по мере увеличения концентрации его ионов в растворе. Поэтому 2 одинаковых электрода, помещенные в растворы своих солей различной концентрации, будут иметь разный потенциал. Если их замкнуть через внешнее сопротивление, в цепи потечет электрический ток. Подобные цепи называют концентрационными элементами с переносом ионов. Рассмотрим механизм их действия на примере серебряного концентрационного элемента:



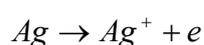
Необходимо выяснить в первую очередь, что является источником электрической энергии, вырабатываемой в концентрационных элементах. Если в химических цепях источник электрической энергии - это химическая реакция, протекающая в элементе, то в концентрационных элементах химические процессы исключаются, т.к. электроды сделаны из одного и того же металла. Для выяснения природы процесса, в результате которого выделяется электрическая энергия, необходимо проследить за изменениями в

работающем концентрационном элементе. Эти изменения сводятся к тому, что вес электрода, погруженного в более разбавленный раствор, уменьшается, а концентрация раствора постепенно возрастает. На II электроде (более концентрированный раствор) идет обратный процесс, приводящий к уменьшению концентрации раствора. Таким образом, процесс, являющийся источником электрической энергии в подобных элементах, сводится к выравниванию концентраций растворов, потому они называются концентрационными. Выровнять концентрации растворов можно непосредственно, если привести их в контакт друг с другом (диффузия). В этом случае уменьшение свободной энергии системы обуславливает выделение теплоты. В концентрационных же элементах выравнивание концентраций растворов приводит к образованию электрической энергии. Потенциалы обоих электродов равны:

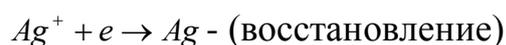
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

Если допустить, что  $a_1 < a_2$ , то  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ . Это значит, что в концентрационной цепи I электрод является катодом, и на нем протекает электрохимическая реакция:



в результате которой электрод заряжается (-). На втором электроде идет противоположный процесс:



При работе элемента у II электрода в растворе остаются избыточные анионы, которые будут переходить к I электроду. В результате электродных процессов и происходит выравнивание концентрации растворов. Таков механизм работы концентрационных элементов. Электрод, находящийся в разбавленном растворе, всегда заряжается (-), в более концентрированном - (+).

Э.д.с. концентрационных элементов равна алгебраической сумме электрических потенциалов:

$$E = \varepsilon_A + \varepsilon_K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

Для разбавленных растворов  $a \approx c$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

### **Диффузионные и жидкостные потенциалы.**

Уравнение (1) не вполне согласуется с экспериментальными данными, т.к. при его выводе не был учтен скачок потенциалов на границе раздела 2-х растворов различной концентрации, влияющий на величину э.д.с. элемента. Этот потенциал, называемый диффузионным, возникает в результате диффузии ионов через границу раздела между растворами и является неравновесным. Для выяснения механизма возникновения диффузионного потенциала рассмотрим границу раздела между 2-мя растворами HCl. Из раствора с большей концентрацией начинается диффузия, при этом скорости

движения  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Cl}^-$  неодинаковы. Скорость ионов гидроксония выше их и переходит через границу больше, чем  $\text{Cl}^-$ , поэтому слева от границы раздела образуется избыток  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а справа избыток  $\text{Cl}^-$ . Следовательно, на границе раздела между двумя растворами возникает двойной электрический слой, обуславливающий скачок потенциала. Увеличение плотности зарядов на

|              |              |  |
|--------------|--------------|--|
| НС           | НС           | <p>поверхности тормозит <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> и ускоряет движение <math>\text{Cl}^-</math>. Наконец, скачок потенциала достигает некоторого стационарного значения, при котором скорости движения через границу <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> и <math>\text{Cl}^-</math> становятся равными. Таким образом, диффузионный потенциал возникает в результате неодинаковой скорости движения катионов и анионов, входящих в состав электролита.</p> <p>Теория диффузионного потенциала разработана Нернстом, и обобщена Планком. Простейший случай возникновения потенциала на границе 2-х растворов одного и того же вещества изображен на рисунке. Пусть на границе раздела между 2-мя растворами <math>\text{HCl}</math> возникает диффузионный потенциал, равный <math>\varepsilon_d</math>.</p> |
| 1            | 1            |  |
| $\text{C}_1$ | $\text{C}_2$ |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |
| +            | -            |  |

Тогда электрическая работа переноса 1 г-моль через границу раздела:

$$A = n F \varepsilon_d$$

С другой стороны,  $A$ =сумме работ изотермического обратимого переноса катионов и анионов из одного раствора в другой. При этом следует учитывать, что катионы и анионы движутся в противоположные стороны и

принимают неодинаковое участие в переносе тока. Для работ переноса катионов  $A_k$  и анионов  $A_A$ , можно записать :

$$A_k = n_k RT \ln \frac{C_2}{C_1} \quad A_A = n_A RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

$n_k, n_A$  - числа переноса катионов и анионов.

Тогда суммарная работа переноса 1г-моль HCl=:

$$A = A_k + A_A$$

$$A = (n_k - n_A) RT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Тогда

$$\varepsilon_o = (n_k - n_A) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Последнее уравнение можно преобразовать :

$$n_k + n_A = 1$$

$$n_k = \frac{u_k}{u_k + u_A}$$

Отсюда

$$\varepsilon_o = (2n_k - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

$$\varepsilon_o = \frac{u_k - u_A}{u_k + u_A} \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

где  $u_A$  и  $u_k$  - абсолютные подвижности анионов и катионов.

Диффузионные потенциалы обычно не превышают нескольких десятков мВ. Тем не менее их приходится учитывать при различных расчетах.

Возникают они и в химических цепях, влияя на измеряемые значения э.д.с. Поэтому при определении э.д.с. концентрационных элементов или обычных химических цепей следует принимать меры, если не для полного устранения диффузионного потенциала, то хотя бы к его уменьшению. С этой целью при изменении э.д.с. электроды соединяют солевым мостиком, т.е. сосудом с концентрированным раствором такого электролита, у которого подвижности катиона и аниона по возможности близки ( $KCl$ ,  $NH_4NO_3$ ).

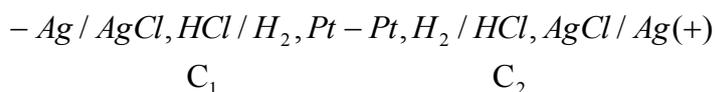
### **Концентрационные элементы без переноса ионов.**

Принципиально возможны концентрационные цепи, в которых нет границ раздела между растворами различных концентраций, называемые концентрационными элементами без переноса ионов. Такие элементы особенно удобны для точных измерений, т.к. в них полностью устраняется диффузионный потенциал. Чтобы получить концентрационный элемент без переноса ионов, необходимо подобрать электроды, один из которых обратим относительно катиона данного электролита, а другой относительно аниона. В качестве примера рассмотрим элемент, состоящий из  $H_2$  и хлорсеребряных электродов, погруженных в раствор  $HCl$ .

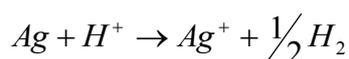


В этом элементе  $H_2$  электрод обратим относительно катиона  $H_3O^+$ , а хлорсеребряный, как электрод II рода, обратим относительно аниона  $Cl^-$ . Для получения концентрационного элемента без переноса ионов соединим 2

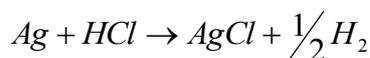
подобных элемента с растворами HCl разной концентрации так, чтобы они работали один против другого, т.е. цепь:



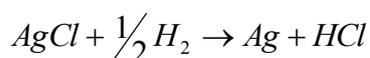
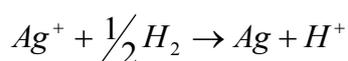
В этой цепи Pt электроды I и II элементов соединены металлическим проводником. Допустим, что в I элементе концентрация HCl больше, чем во II ( $C_1 > C_2$ ). Тогда концентрация  $Ag^+$  в нем будет меньше, чем во II ( $C_{Ag} C_{HCl} = const$ ), поэтому потенциал I серебряного электрода будет более отрицательным. В I элементе будет протекать процесс:



или в молекулярной форме



Во II элементе пойдет обратный процесс восстановления серебра:



В результате этих процессов концентрация HCl в I элементе уменьшается, а во II увеличивается, так что работа элемента, в конечном итоге, сводится только к переносу HCl от более концентрированного к более разбавленному раствору. Следовательно, рассматриваемая цепь представляет собой концентрационный элемент, в котором выравнивание концентраций HCl

происходит косвенным путем. Так, работа обратимого изотермического процесса не зависит от его пути, поэтому независимо от механизма образования электрической энергии в элементе она равна работе переноса ионов  $H^+$  и  $Cl^-$  из более концентрированного раствора в более разбавленный.

Для работы переноса этих ионов можно написать:

$$A_{H^+} = RT \ln \frac{C'_{H^+}}{C''_{H^+}}$$

$$A_{Cl^-} = RT \ln \frac{C'_{Cl^-}}{C''_{Cl^-}}$$

где  $C'$ ,  $C''$ - концентрации соответствующих ионов в I и II элементах. Тогда общая работа переноса 1 г-моль  $HCl$ :

$$A = A_{H^+} + A_{Cl^-} = RT \ln \frac{C'_{H^+} C'_{Cl^-}}{C''_{H^+} C''_{Cl^-}}$$

она равна электрической работе  $A=nFE$  ( $n=1$ ), поэтому

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C'_{H^+} C'_{Cl^-}}{C''_{H^+} C''_{Cl^-}}$$

но в растворе  $C_{H^+} = C_{Cl^-} = e$ , т.е. равна аналитической концентрации раствора,

т.к.  $HCl$  в растворе полностью диссоциирует, поэтому

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1^2}{C_2^2} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

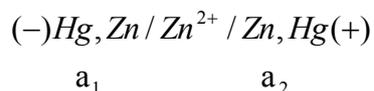
или точнее

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – активности HCl в I и II элементах.

Концентрационные цепи без переноса ионов полностью лишены диффузионного потенциала, т.к. в них нет жидкостного контакта между растворами различных концентраций. Эти цепи особенно удобны для определения активности электролитов в растворах.

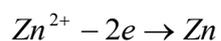
К концентрационным цепям без переноса ионов относятся и амальгамные элементы. Они могут быть построены для ряда активных металлов, растворяющихся в ртути. Т.к. ртуть мало обменивается ионами с раствором, то амальгамы многих металлов в растворе ведут себя подобно соответствующему металлическому электроду, только с измененным значением стандартного потенциала, величина которого зависит от концентрации металла в амальгаме. Рассмотрим цепь:



где  $a_1$  и  $a_2$  – активности цинка в амальгамах. При работе элемента цинк переносится из более концентрированной амальгамы в амальгаму более бедную цинком. Пусть в растворенном элементе  $a_1 > a_2$ , тогда на I электроде будет протекать процесс:



(электрод зарядится отрицательно), а на II – обратный процесс восстановления:



Работа переноса 1 г-моль цинка из I амальгамы во II равна:

$$A = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

с другой стороны:

$$A = n F E$$

Где E – э.д.с. элемента. Поэтому

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Амальгамные элементы используются для определения активностей металлов в амальгамах. Эти элементы очень удобны, т.к. в них нет диффузионного потенциала, они дают значения э.д.с., не зависящие от случайных загрязнений электродов и состояния их поверхности, что бывает при применении обычных металлических электродов. Поэтому амальгамные электроды находят разнообразные применения. Следует отметить, что амальгамные элементы могут быть и газовыми. Концентрационные элементы широко применяются в различных отраслях химии: для определения рН растворов и потенциометрического титрования, для определения валентности ионов в растворе, для определения растворимости трудно растворимых солей и т.д.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ.**

1. Основные признаки классификации электрохимических цепей.
2. Что является источником электрической энергии в физических цепях?

3. Объясните принцип работы химических цепей. Приведите примеры.
4. На чем основана работа концентрационной цепи с переносом ионов? Как рассчитать э.д.с. такой цепи?
5. Вследствие чего возникает диффузионный потенциал. Возможна ли его термодинамическая трактовка?
6. На чем основана работа концентрационной цепи без переноса ионов? Как рассчитать э.д.с. такой цепи?
7. На границе раздела каких фаз возникает жидкостный потенциал?

### **ЛИТЕРАТУРА.**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. II, М., «Химия». 1966, с.529-543.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., Высшая школа., 1983. Стр. 122-126.

## ЛЕКЦИЯ 11. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЕГО РОЛЬ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ.

*Электрокапиллярные явления; капиллярный электролит; неполяризуемый электрод; идеально поляризуемый электрод; электрокапиллярная кривая; потенциал нулевого заряда; уравнение Липпмана; емкость двойного электрического слоя, теории Гуи - Чаплина, Гельмгольца, Штерна.*

**Электрокапиллярные явления. Вывод основного уравнения электрокапиллярности. Потенциал нулевого заряда. Методы определения потенциала нулевого заряда. Емкость двойного электрического слоя. Основные модельные представления о строении двойного электрического слоя.**

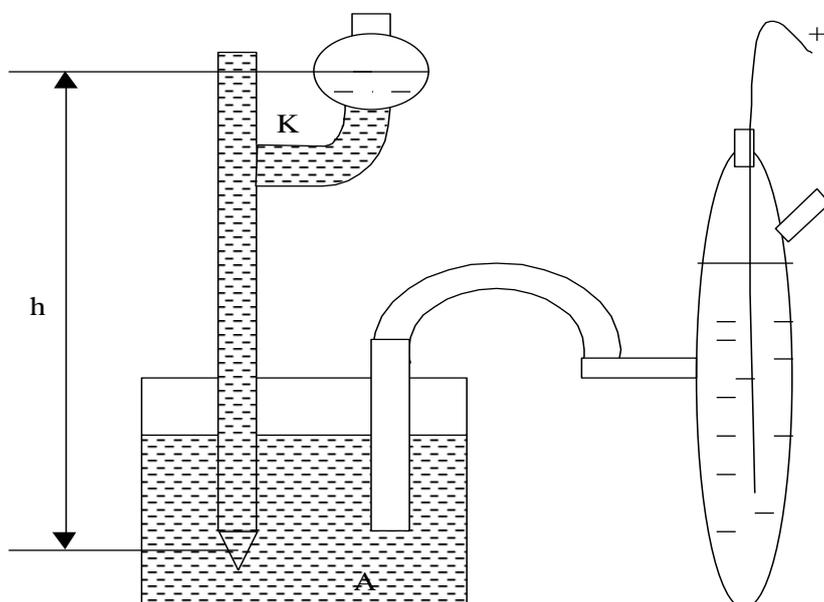
### Электрокапиллярные явления.

Двойной электрический слой на границе раздела между металлом и раствором является причиной многих интересных явлений. К ним относятся электрокапиллярные явления, впервые изученные Липпманом (1875г.), на

границе

раздела ртуть -  
раствор электролита.

Они отражают  
зависимость между  
поверхностным  
натяжением и  
разностью  
потенциалов на



границе раздела двух фаз. Для исследования электрокапиллярных явлений Липпман сконструировал прибор - капиллярный электромметр, схематически изображенный на рисунке.

Это стеклянная трубка К, заполненная ртутью до определенной высоты, которую можно изменять, ... сообщающийся с ней... заканчивается тонким капилляром, погруженный в сосуд с раствором электролита А, который соединен с отрицательным полюсом внешнего ... присоединен к электроду с известным потенциалом, опущенным в тот же раствор. Обычно используется нормально каломельный электрод, потенциал которого практически не изменяется под действием внешнего тока не большой силы, то есть электрод является неполяризуемым.

[Неполяризуемый электрод отвечает такому электроду, для которого обмен потенциалопределяющими ионами между металлом и раствором совершается беспрепятственно, что наблюдается при больших токах обмена. Потенциал подобного электрода практически не изменяется под действием внешнего тока, пока величина последнего ... по сравнению с током обмена. Идеально поляризуемым является электрод, у которого обмен ионами полностью или почти полностью заторможен и ток обмена близок к нулю. Для такого электрода уже ничтожно малый внешний ток будет изменять потенциал. Ртутный электрод в условиях снятия электрокапиллярных кривых ведет себя подобно идеально поляризуемому электроду, хотя ток обмена между металлической ртутью и раствором ее соли в состоянии равновесия очень велик. Это объясняется следующими двумя причинами:

- 1) область потенциалов, в которых снимаются электрокапиллярные кривые, смещена в отрицательную сторону от равновесного потенциала ртутного электрода, и поэтому анодный процесс перехода ионов ртути из металла в раствор термодинамически невероятен.

2) электрокапиллярные кривые сжимаются в растворах, практически лишенных ионов ртути. В этих условиях катодный процесс перехода ионов ртути из раствора не ... .. невозможен.]

Изменяя э.д.с. внешнего источника тока, можно найти зависимость поверхностного натяжения ртути  $\sigma$  от ее потенциала  $E$  на границе с раствором. Поверхностное натяжение при этом вычисляют по высоте столбика ртути в трубке  $K$ , используя уравнение:

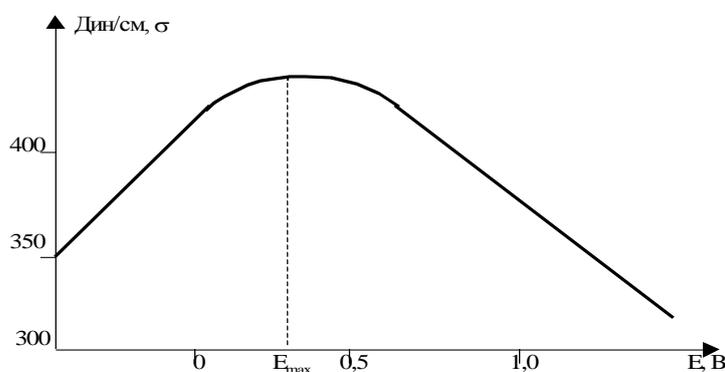
$$\sigma = \frac{h}{2} \cdot r g \rho$$

где  $\rho$  - плотность ртути

$r$  - радиус капилляра

$g$  - ускорение свободного падения.

Зависимость  $\sigma$  от  $E$  называется электрокапиллярной



кривой. Из рисунка видно, что электрокапиллярная кривая имеет форму, напоминающую параболу. По мере увеличения э.д.с. внешнего источника тока  $\sigma$  растет, достигает max. значения при  $E=E_{max}$ , а затем снижается. Max электрокапиллярной кривой ртути соответствует ее потенциалу,  $\approx 0,19+0,21$  по водородной шкале. Зависимость  $\sigma$  от  $E$  можно объяснить, исходя из следующих соображений. В растворе электролита поверхностный слой ртути заряжен положительно вследствие скопления в нем ионов  $Hg^{2+}$  действуют в направлении, противоположном силам поверхностного натяжения, т.е. уменьшают его. Таким образом,  $\sigma$  ртути меньше того значения, которое она имела бы при отсутствии положительного заряда поверхности.

Наложение внешней э.д.с. (катодная поляризация) смещает потенциал ртути в отрицательную сторону, при этом избыточные ионы  $\text{Hg}^{2+}$  поверхностного слоя частично нейтрализуются подведенными электронами, т.е. его положительный заряд уменьшается, поэтому поверхностное натяжение возрастает. При внешней э.д.с.  $=E_{\text{max}}$ , избыточные ионы  $\text{Hg}^{2+}$  полностью нейтрализуются, и  $\sigma$  такой незаряженной поверхности  $\text{max}$ . Дальнейшие увеличения внешней э.д.с. приводят к тому, что поверхность ртути заряжается отрицательно вследствие наличия на ней избыточных электронов. При этом в поверхностном слое вновь возникают силы отталкивания одноименных зарядов (электронов), вызывающие снижение поверхностного натяжения. Таким образом, восходящая ветвь электрокапиллярной кривой относится к положительно заряженной, а точка  $\text{max}$  - к поверхности, не имеющей электронного заряда (потенциал нулевого заряда).

Уравнение электрокапиллярной кривой, как показал Липпман, может быть выведено на основании следующего.

Заряд поверхности ртути возникает вследствие адсорбции ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , величина которая согласно уравнению Гиббса, равна:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \quad (1)$$

Электродный потенциал ртути по формуле Нернста равен:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c$$

Диффундируем последнее выражение.

Тогда:

$$dE = \frac{RT}{nF} d \ln c \quad \text{или} \quad d \ln c = \frac{nF}{RT} dE$$

Подставляем  $d\ln c$  в уравнение (1).

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -q \quad q = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \quad (2)$$

где  $q = nF\Gamma$  - плотность зарядов на поверхности ртути

Выражение (2) называют I уравнением Липпмана. Max электрокапиллярной кривой  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right) = 0$  соответствует изоэлектрическому состоянию поверхности ртути, т.е., когда она не имеет электрического заряда:  $q=0$ .

Оствальд предположил, что в изоэлектрической точке не только заряд поверхности, но и ее электродный потенциал равен нулю. Тогда такую ртуть можно было бы принять в качестве нулевого электрода, а потенциал нормального электрода относительно нее считать абсолютным значением его потенциала. Измерив далее э.д.с. цепи, составленной из нормального каломельного и любого другого электрода, можно определить абсолютное значение потенциала последнего. Ошибочность этих представлений были доказаны Фрумкиным, который показал, что в точке max. электрокапиллярной кривой разность потенциалов между металлом и раствором не равен нулю, как это предполагал Оствальд. Было установлено, что положение max. на электрокапиллярной кривой существенно зависит от состава раствора, находящегося в контакте с ртутью. От состава раствора зависит также и абсолютное значение  $\sigma$  ртути, что обусловлено адсорбцией на поверхности ртути из раствора различных ионов и ориентацией на ней дипольных молекул растворителя. Анионы адсорбируются преимущественно на положительно заряженной поверхности, что влияет только на восходящую ветвь электрокапиллярной кривой. Катионы, напротив адсорбируются наиболее сильно на отрицательно заряженной поверхности и значительно изменяют ветвь нисходящую этой кривой. Существенное влияние на форму электрокапиллярной кривой оказывают и недиссоциирующие ПАВ

(амиловый спирт). Адсорбируясь на поверхности ртути, они снижают электрокапиллярную кривую, особенно в области ее  $\text{max.}$ , т.к. неионогенной ПАВ сильнее адсорбируется на незаряженной поверхности. Влияние ПАВ ионон и неионогенных ПАВ на форму электрокапиллярной кривой было объяснено в работах Фрумкина и др.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в точке  $\text{max.}$  электрокапиллярной кривой разность потенциалов между металлом и раствором не равны нулю. Она обусловлена образованием у поверхности электрода двойного электрического слоя, возникающего в результате адсорбции ПАВ и ориентации диполей растворителя, расположенного целиком в жидкости.

Таким образом, электрокапиллярные явления не могут быть использованы для определения абсолютных значений электродных потенциалов и эта задача до сих пор остается нерешенной.

В наше время электрокапиллярная кривая изучена не только для ртути, но и для других металлов, что позволило определить значения их потенциалов нулевого заряда. Для измерения этих величин было предложено много методов. Остановимся на некоторых из них.

В точке  $\text{max.}$   $\frac{d\sigma}{dE} = 0$ , следовательно, плотность заряда  $q=0$  и потенциал нулевого заряда, измеренный относительно нормально  $\text{H}_2$  электрода, соответствует потенциалу нулевого заряда. Это положение распространяется также и на электрокапиллярные кривые, снятые в расплавленных солях. Этот метод определения потенциала нулевого заряда по  $\text{max.}$  электрокапиллярных кривых весьма точен, но в водных растворах электролитов он применим к ограниченному числу случаев.

2) В 3-х фазной системе металл - газ - электролит изменение потенциала электрода приводит к соответствующим изменениям  $\sigma$

на границе раздела металл - электролит, а также угла смачивания пузырьком газа поверхности металла. На этом принципе основано определение потенциала нулевого заряда по изменению краевого угла в зависимости от потенциала и поляризации. Однако по точности этот метод уступает предыдущему.

- 3) Так как при переходе через потенциал нулевого заряда происходит перезарядка металлической фазы и ионной оболочки двойного слоя, то использование этого явления позволило разработать ряд методов определения потенциала неравномерного заряда - по электростатической адсорбции ионов, по отклонению металлической нити в поле постоянного шока или по весу падающих капель, однако точность этих методов относительно невелика.
- 4) Потенциал нулевого заряда иногда находят по кривым заряджения. Зависимость потенциала от количества электричества, пропущенного через идеально поляризуемый электрод, позволяет установить емкость электрода, а, следовательно, и потенциал нулевого заряда.
- 5) Один из методов основан на исследовании адсорбции потенциалопределяющих ионов. В нулевом растворе (растворы с такой концентрации электролита, при которых химические ионы в металле и растворе одинаковы) нет ни положительные, ни отрицательные адсорбции. Поэтому потенциал, который будет устанавливаться на металле в таком растворе, соответствует потенциалу нулевого заряда.
- 6) Метод измерения диффузной емкости двойного электронного слоя  $C_d$ , которая равна производной заряда по потенциалу:

$$C_d = \frac{dq}{qE}$$

или

$$C_d = \frac{dq}{dE} = -\frac{d^2\sigma}{dE^2} \quad (3)$$

Уравнение позволяет по кривизне электрокапиллярной кривой рассчитать  $C_d$ .

Потенциал, отвечающей  $\min$  значению емкости, соответствует потенциалу нулевого заряда. Этот метод по точности лишь немногим уступает методу электрокапиллярных кривых и пригоден для жидких и твердых металлов.

- 7) Ребиндер с сотрудниками разработал метод «максимальной твердости», или «маятниковый метод», позволяющий весьма приближенно определяется  $\varphi_n$ . При этом изучается зависимость твердости металла от потенциала, который совершенно идентична зависимости  $\sigma=f(\varphi)$ . Принцип метода прост. На исследуемый металл наносит каплю раствора электролита, в котором опускают капилляр каломельного электрода сравнения. В процессе поляризации твердость металла определяют по амплитуде царапающего его поверхность маятника с алмазной иглой.
- 8) Оценить величину потенциала  $\varphi_n$ , можно используя уравнение, предложенное Фрумкинским:

$$\varphi_n = A_c - 4,75$$

где  $A_c$  - работа выхода электрона из металла,

4,75 - численный коэффициент, физический смысл и метод оценки, которого можно выяснить, рассмотрев связь между  $\varphi_n$  и физико-химическими характеристиками металлов.

### **Емкость двойного электрического слоя.**

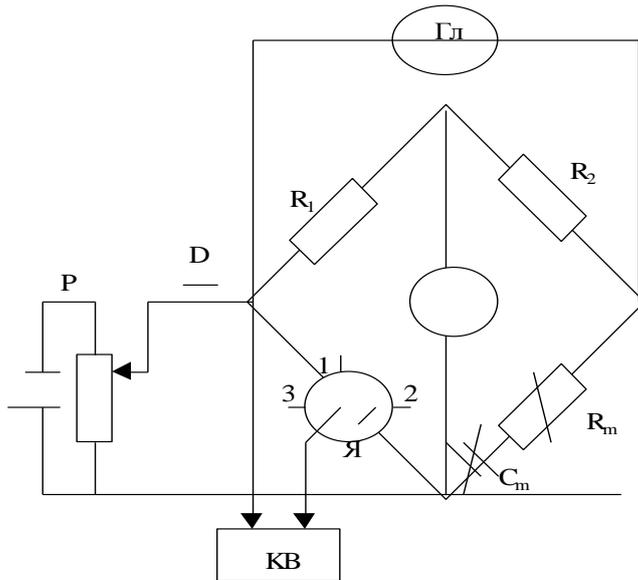
Двойной электрический слой в I приближении можно рассматривать в виде конденсатора с удельной емкости  $C$ . При определенных условиях эту емкость можно измерить и использовать для интерпретации свойств

двойного слоя. Метод измерения емкости применения к жидким и твердым электродам. Он приводит непосредственно к определению емкости двойного слоя, если подводимое к электроду электричество затрачивается только на изменение заряда поверхности  $q$ , т.е. на электроде при заданном потенциале не протекает химическая реакция. Такой электрод называется идеально поляризуемым.

Измерение емкости двойного слоя состоит в том, что электроду сообщается небольшое количество электричества  $\Delta q$ , которое вызывает малое изменение потенциала  $\Delta E$ .

Если электрод ведет себя как идеально поляризуемый, то отношение  $\frac{\Delta q}{\Delta E} \approx \frac{dq}{dE} = c$  определяет емкость двойного электрического слоя. Если же электрод не является идеально - поляризуемым, то часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию и отношение  $\frac{\Delta q}{\Delta E}$ , называемое поляризационной емкостью, не равно емкости двойного слоя. Выделение последней из поляризуемой емкости возможно лишь при количественном учете фарадеевского процесса.

Измерение емкости можно приводить разнообразными приемами. Наиболее точные измерения позволяют провести мост переменного тока.



Г - генератор синусоидального напряжения.

R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> - 'эталонные сопротивления.

О - катодный осциллограф.

RM<sub>1</sub>CM - магазины ... ..

Я - электрохимическая ячейка.

1 - рабочий электрод

2 - вспомогательный электрод.

3 - электрод сравнения.

КВ - катодный вольтметр.

Д - дроссель.

Р - делитель напряжения.

Так как двойной электронный слой образуется и на исследуемом, и на вспомогательных электродах, то при балансе моста эталонная емкость двух электродах, и, следовательно,

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{в.э.}}$$

где C<sub>x</sub> C<sub>в.э.</sub> - общие емкости исследуемого и вспомогательного электродов.

Вспомогательный электрод обычно выбирают со значительно большей площадью поверхности сравнению с последующим, так, чтобы C<sub>x</sub> << C<sub>в.э.</sub>. При этом условии из уравнения C<sub>m</sub> ≈ C<sub>x</sub> сопротивление магазина R<sub>m</sub> в условиях

баланса моста компенсирует сопротивление раствора в измерительной ячейке.

Метод измерения емкости двойного слоя позволяет определить потенциал нулевого заряда, зависимость заряда электрода от его потенциала, с точностью до константы рассчитать серию  $\sigma$ ,  $E$  - кривых и определить поверхностную концентрацию специфической адсорбции ионов и молекул. Разработка и экспериментальная проверка метода измерения емкости проводились на ртутном электроде. В дальнейшем этот метод был широко использован для изучения двойного электрического слоя на электродах из висмута, Pb, сурьмы, олова, таллия, Zn, Ag, Cu, Au, и других металлов.

### **Основные модельные представления о строении**

#### **двойного электрического слоя.**

Модельные представления о строении двойного слоя на границе электрод - раствор развивались в течение длительного времени. Первая работа относится к 1853 году, когда Гельмгольц для описания границы между электродом и раствором предложил модель плоского конденсатора. Согласно теории Гельмгольца, к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой своеобразный плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками ( $d$  молекул  $H_2O$ ). Эта теория предсказывала правильные поверхности порядку величины емкости двойного слоя, объясняла форму электрокапиллярных кривых, но не могла объяснить зависимости и пограничного натяжения от концентрации электролита и  $t$ .

В 1910 году Гуи и независимо от него в 1913 году Гапмен предложили теорию диффузного слоя. В теории Гуи - Чаплина ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной

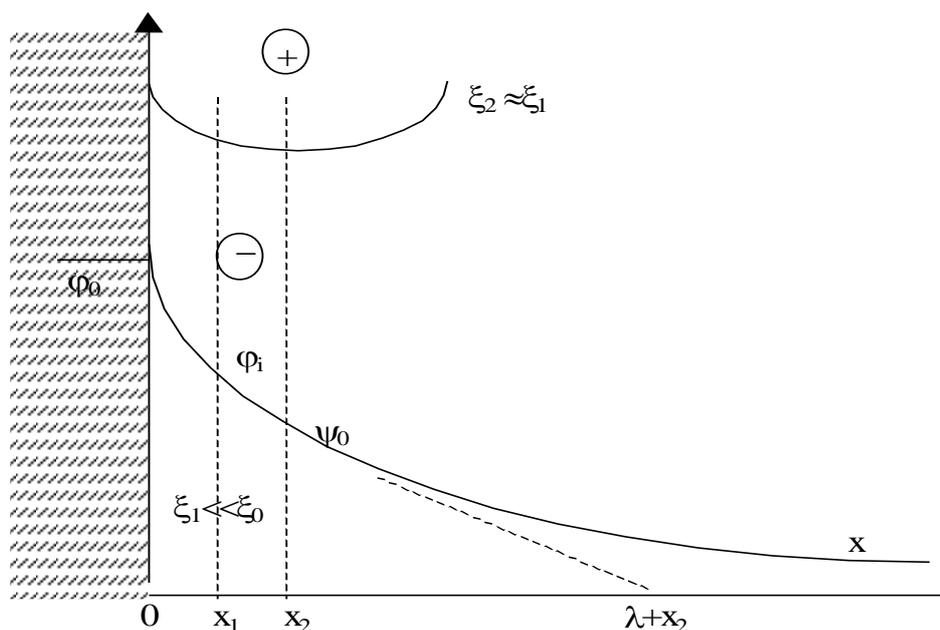
поверхностью электрода математически эта теория построена так же, как и теория Д-Т. Однако в теории Гуи - Чаплина рассматривалось влияние электрического поля только вдоль одной координаты ( $\perp$  поверхности электрода) это обстоятельство упрощало задачу и позволило получить точное решение уравнения Перессона - Больцмана.

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\xi \xi_0} \sum_1 c_{i_0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right)$$

где  $\varphi_x$  - потенциал в пределах двойного электронного слоя на расстоянии  $x$  от поверхности металла.

Теория Гуи - Чаплина качественно объясняла зависимость емкости и пограничного натяжения от пожунтраении электролита и  $t^0$ . Однако количественный расчет емкости двойного слоя поверхности этой теории при  $\varphi_0 = 1В$  приводил к величинам, которые на 7-9 порядков превышали опытные значения. Этот результат был связан с допущением теории о том, что ионы представляют собой частицы точечного размера, а потому могут бесконечно близко подходить к поверхности электрода.

В 1924 году Штерн учел собственные размеры ионов, создав теорию, аналогичную второму приближению теории Д-Т. Одновременно в теории Штерна были учтены силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом, что позволило интерпретировать явления, связанные со специфической адсорбции ионов. Современные теоретические представления о двойном электрическом слое базируются на основной модели Штерна, но содержат ряд усовершенствований, которые внесены в теорию Штерна в последние годы (Фрумкин, Эртлер, Грэм и т.д.). Предполагается, что двойной электронный слой состоит из двух частей: плотного и диффузного, которые разделены плоскостью  $x=x_2$ , называемой **внешней плоскостью Гельмгольца**.



$x_1$  - внутренняя плоскость Гельмгольца,

$x_2$  - внешняя плоскость Гельмгольца,

$\lambda$  - эффективная толщина диффузного слоя.

Толщина плотного слоя равна радиусу ..... ионов ( $x_2 \cong 3 \div 4A$ ), а его диэлектрическая постоянная значительно ниже диэлектрической постоянной в объеме раствора  $\xi_1 \ll \xi_p$  это обусловлено ориентацией диполей растворителя в плотном слое как под действием электрического поля электрода, так и в результате их специфики взаимодействия с металлом. При отсутствии специфической адсорбции ионов падение потенциала в плотном слое линейное.

В диффузном слое напряженность электрического поля значительно меньше, а потому диэлектрическая постоянная приблизительно равна диэлектрической постоянной в объеме раствора ( $\xi_2 \approx \xi_p$ ). Толщина диффузного слоя теоретически  $\infty$ , но практически вводят некоторую

эффективную толщину, аналогичную эффективному радиусу ионов атмосфера:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech}\left(\frac{\psi^0 F}{2RT}\right)$$

$\psi^0$  - потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

Эта формула вытекает из теории Гуи - Гельмгольца с заменой потенциала электрода  $\varphi_0$  потенциалом внешней плоскости Гельмгольца  $\psi_0$ . Из этой же теории следует, что падение потенциала в диффузном в I приближении происходит по экспоненциальному закону.

Электрические центры ионов, которые не адсорбируются Гельмгольцем. Общий заряд этих ионов, приходящийся на единицу поверхности, обозначают  $q_2$ . Специфически адсорбирующиеся ионы входят внутрь плотного слоя, частично депротонируясь со стороны металла. Плоскость, на которой локализуясь электрические центры специфически адсорбированных ионов ( $x=x_1$ ), называются внутренней плоскостью Гельмгольца. Заряд специфически адсорбированных ионов  $q_1$  связанных с их поверхностной концентрацией  $A_i$  соотношением:

$$q_1 = Z_i F A_i$$

где  $Z_i$  - заряд специфически адсорбированного иона с учетом знака.

Из условия электронейтральности границы раздела следует, что заряд поверхности электрода

$$q = -(q_1 + q_2)$$

Величины  $q$  и  $A_i$  можно определить из опытных данных. Таким образом, опытному определению становится доступен и заряд диффузного слоя позволяет связать величину  $q_2$  с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца и с концентрации ионов:

$$q_2 = A \sqrt{\sum_i c_{i_0} \left[ \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1 \right]}$$

где  $A = \sqrt{2\xi_0 \xi_2 RT}$

Из формул можно найти значение  $\psi_0$

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch}\left(-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}}\right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[ \sqrt{1 + \frac{q_2^2}{4A^2 c}} - \frac{q_2}{2A\sqrt{c}} \right]$$

Зависимость  $\psi_0$  - потенциала от концентрации показывает, что с ростом концентрации абсолютная величина  $\psi_0$  уменьшается.

Знак потенциала внешней плоскости Гельмгольца совпадает со знаком величины  $(q+q_1)$ . Если  $q$  и  $q_1$  имеют разные знаки, а  $|q_1| > |q_2|$ , то  $\psi_0$  - потенциал имеет знак, противоположный знаку заряда поверхности электрода. В этих условиях специфическая адсорбция ионов приводят к перезарядке поверхности. Явление перезарядки наблюдается при адсорбции большинства ПА анионов на положительно заряженной поверхности электрода. Расчет потенциала внутренней плоскости Гельмгольца ( $\psi_0$ ) в условиях специфической адсорбции.

Если специфическая адсорбция ионов отсутствует ( $q_1=0$ ), то  $q=-q_2$  и диффундированием поверхности заряду тождества  $\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0$  легко получить для емкости двойного слоя  $C$ :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

где  $C_1=dq/d(\varphi_0-\psi_0)$  - емкость плотного слоя

$C_2=dq_2/d\psi_0$  - емкость диффузного слоя

Таким образом, при отсутствии специфической адсорбции ионов двойной электрический слой моделируется двумя последовательно соединенными

конденсаторами, емкость одного из которых можно рассчитать теоретически в зависимости от заряда электрода  $q = -q_2$  и концентрации электролита.

В принятой в наше время модели двойного слоя не учитывается частичный перенос заряда при специфической адсорбции ионов, т. е., предполагается, что специфически адсорбированные ионы сохраняют свой целочисленный заряд, характерный для объема раствора. В действительности это предположение не соблюдается, когда специфическая адсорбция ионов обусловлена образованием ковалентной связи между этими ионами и поверхностью металла. Если специфическая адсорбция ионов сопровождается частичным переносом заряда, то определяется поверхности уравнению Липмана  $q$  представляет собой не истинный (свободный) заряд поверхности металла, а характеризует так называемый полный (термодинамический) заряд электрода.

Полный заряд электрода, можно определить как количество электричества, которое нужно подвести к электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы разность потенциалов на границе электрод - раствор осталось const при const химических потенциалов всех компонентов раствора имеет фазы.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Для какой из областей: термодинамики или кинетики электрохимических процессов необходимы представления о строении двойного электрического слоя?
2. Расскажите о принципиальности устройстве капиллярного электролита Липпмана и основных условиях, которые при этом должны выполняться.
3. Какой потенциал носит название «потенциала нулевого заряда»?
4. Объясните ход электрокапиллярной кривой.

5. Чем отличается дифференциальная емкость двойного электрического слоя от интегральной?
6. Укажите примерно какого порядка величина емкости двойного электрического слоя.
7. Перечислите основные методы определения потенциала нулевого заряда.
8. В каких единицах измеряется емкость? Каковы соотношения между ними?
9. Каковы основные положения теории Гельмгольца?
10. Укажите факторы, от которых зависит толщина двойного гельмгольцовского слоя.
11. Каковы основные положения теории Гуи - Чаплина?
12. Каковы основные положения теории Штерна.
13. Есть ли различие в терминах: «диффузный» и «диффузионный» слой раствора?
14. Влияет ли потенциал диффузной части ДЭС на концентрацию ионов в плотной части?

#### **ЛИТЕРАТУРА.**

1. Дамаскин Б.Б. ОА Петрий. Введение в электрохимическую кинетику; Высшая школа, М. 1975. Стр. 31-33; 105-108, 108-114; 114-118.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, стр. 265-275 (1969); 284-294 (1975)

## ЛЕКЦИЯ 12. ЯВЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ.

*Поляризация электродов; Концентрационная и химическая поляризация;  
вольт-амперная кривая; потенциал разложения; э.д.с. разложения;  
полярография; уравнение Ильновича.*

### **Поляризация электродов и ее причины. Концентрационная и химическая поляризация. Потенциал разложения. Полярография.**

#### **Химическая поляризация.**

При практическом использовании гальванических цепей от них отбирают значительные токи, поэтому их э.д.с. меньше равновесной вследствие нарушения равновесного состояния электродов, а также вследствие омического сопротивления раствора. Равновесное состояние электродов нарушается и в процессе, обратном тому, который протекает в гальванических элементах, а именно, при электролизе. В последнем случае возможны очень большие отклонения электродов от равновесного состояния, т.к. на практике через растворы часто пропускают ток значительной силы.

Для разработки оптимальных условий использования электрохимических систем, обеспечивающих получение от гальванического элемента max. количества электрической энергии или min. ее потребления при электролизе, необходимо выяснить природу и механизм изменений электрических характеристик ... систем, происходящих при прохождении через них тока.

Любая электрохимическая реакция – это сложный гетерогенный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий. Кинетика таких процессов, как было показано ранее, определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) из всех последовательных стадий, которые и

вызывают нарушение равновесного состояния электродов, а, следовательно, и изменение их электрических характеристик. Выяснить природу лимитирующей стадии электрохимической реакции – одна из основных задач электрохимической кинетики.

**Совокупность изменений, происходящих на электродах в результате прохождения через систему электрического тока, называют поляризацией.** Эти изменения термодинамики в большей или меньшей степени необратимы, они могут иметь концентр. или химическую природу. Явление поляризации электродов обусловлено тем, что в электролитической ячейки (электролизере) при прохождении электрического тока неизбежно возникает разность потенциалов противоположного знака по отношению к э.д.с. различны. Идеально поляризующиеся электроды характеризуются крайне незначительными токами обмена, т.е. при практическом отсутствии электрохимической реакции э.д.с. в них возникает просто вследствие физического процесса зарядки электродов от внешнего источника тока. Если же в системе возможен электрохимический процесс (электролиз), то поляризация, в I очередь, обуславливается выделением на электродах образующихся продуктов.

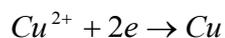
Рассмотрим для примера процесс прохождения постоянного тока через элемент Якоби- Даниеля:



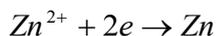
При работе этого элемента окисляется цинк:



и восстанавливается медь:



Подключим к элементу внешний источник постоянного тока так, чтобы его отрицательный полюс был соединен с катодом элемента (Zn). Если э.д.с. внешнего источника тока  $E_{\text{в}}$  больше равновесной э.д.с. самого элемента  $E$ , то в системе пойдет электролиз, в результате которого на катоде будет выделяться цинк:



а на аноде - окисляться медь:

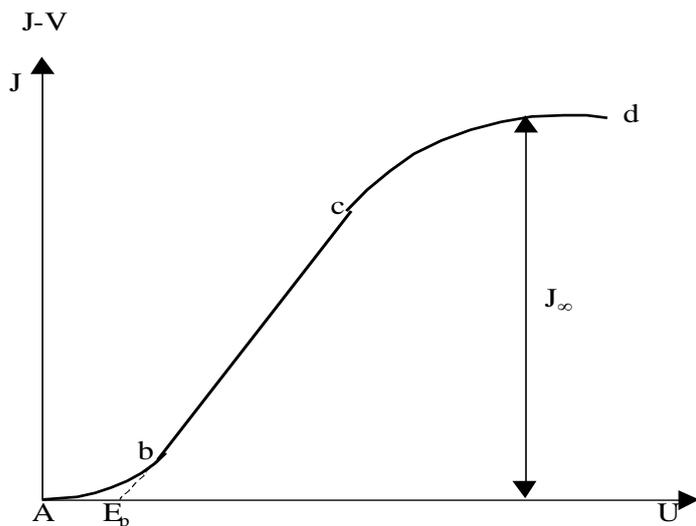


Таким образом, при электролизе на катоде всегда происходит окисление, а на аноде восстановление (обратные процессы, которые протекали в работающем элементе).

В цепи устанавливается фактическая разность потенциалов  $E_{\text{в}} - E$ , идущая на преодоление сопротивления раствора. Согласно закону Ома, сила тока, протекающего через раствор при этом.

$$J = \frac{E_{\text{в}} - E}{R}$$

где  $R$  – общее сопротивление раствора. При электролизе в любой системе возникает гальванический элемент с обратно направленной э.д.с. Поэтому электролиз может стационарно протекать только в том случае, если приложенная к электродам разность потенциалов больше некоторой минимальной величины. Рассмотрим зависимость разности потенциалов  $V$ , так называемую кривую.



Для этого опустим в испытуемый раствор, например, в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , два платиновых электрода и подведем к ним

небольшую разность потенциалов. Гальванометр, включенный последовательно, покажет, что через цепь начинает протекать ток (стрелка гальванометра отклонится от нулевого положения). Однако сила тока очень быстро уменьшается практически до нуля. Это объясняется тем, что на электродах накапливаются продукты электролиза и возникает гальванический элемент с обратной э.д.с. (в рассматриваемом случае –  $O_2-H_2$  элемент). Э.д.с. этого элемента возрастает по мере увеличения концентрации продуктов электролиза на электродах до тех пор, пока она не станет равной приложенной разности потенциалов. Тогда сила тока упала бы до нуля. Образующиеся продукты электролиза всегда частично удаляются с электродов в результате диффузии, поэтому при любом напряжении гальванометр будет показывать некоторую небольшую силу тока, называемого остаточным током ( $i_{ab}$ ). Сила остаточного тока зависит от условий опыта и, и в первую очередь, от перемешивания раствора, в результате которого продукты электролиза быстрее удаляются с поверхности электродов. Если увеличить внешнюю э.д.с., то гальванометр покажет временное повышение силы тока, который затем снова упадет до небольшого значения. Так будет продолжаться до тех пор, пока приложенная разность потенциалов не достигнет некоторого значения, при котором электроды полностью насытятся продуктами электролиза, поэтому э.д.с. – образующегося в результате электролиза элемента не достигнет предельного макс. значения. Образующиеся после этого продукты электролиза уже не влияют на э.д.с. элемента, т.к. они будут либо выделяться в виде пузырьков газа, либо отлагаться на поверхности электрода. После достижения этого значения разности потенциалов  $E_p$ , называемого э.д.с. разложения электролита, начинается стационарный процесс электролиза. При дальнейшем увеличении приложенной разности потенциалов сила тока, протекающего через раствор, согласно закону Ома, будет равна:

$$J = \frac{V - E_p}{R}$$

На кривой возникает линейный участок  $bc$ . Экстраполируя этот участок до пересечения с осью абсцисс, находят значение  $E_p$ . Неограниченное увеличение прикладываемой к электродам разности потенциалов не приводит к безграничному возрастанию  $J$ . Это связано с тем, что при больших значениях  $J$  у электрода полностью разряжаются находящиеся в растворе ионы, и скорость электролиза, определяющая  $J$ , ограничивается переносом ионов из раствора к электроду за счет диффузии. Скорость диффузии является постоянной величиной, зависящий от  $C$  раствора. Свойств ионов, вязкости среды,  $t^0$  и интенсивности перемешивания раствора. Она не зависит от приложенной разности потенциалов и поэтому при достаточно высоких значениях  $V$  сила тока становится постоянной. Этот ток называется предельным током.

Таким образом, химическая поляризация электродов обусловлена тем, что при прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку в ней возникает гальванический элемент, э.д.с. которого направлена противоположно направлению э.д.с. внешнего источника тока. Если бы электролиз протекал термодинамически обратимо, то э.д.с. химической поляризации  $E_p$  была бы равна равновесной э.д.с. этого элемента  $E$ . Вследствие же необратимых стадий при электролизе экспериментально измеряемое значение э.д.с. разложения  $E_p$  обычно несколько превышает величину  $E$ . Это обуславливает явление перенапряжения.

Э.д.с. разложения  $E_p$  для растворов всех минеральных кислот содержащих кислот и щелочей примерно одинакова и равна при  $20^{\circ}\text{C}$   $E_p=1,7\text{В}$ . Это объясняется тем, что в растворах указанных электролитов при электролизе между гладкими  $\text{Pt}$  – электродами идут одинаковые электродные процессы (выделение  $\text{H}_2$  – катод,  $\text{O}_2$  – анод). Для растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов значение  $E_p$  более высокое:  $E_p\approx 2,1-2,2\text{В}$ . Это увеличение обусловлено тем, что при электролизе таких растворов происходит подкисление у анода и подщелачивание у катода. Э.д.с.

разложения электролита зависит от характера протекающих при электролизе электродных процессов. Так, для солей, в состав которых входит металл, стоящий в ряду напряжений правее  $H_2$  и поэтому выделяющийся на катоде,  $E_p$  зависит от природы катиона ( $E_{pMNO_3} \approx 0.84B$ ,  $CuSO_4 - E_p \approx 1.5B$  и т.д.)

Вместо определения э.д.с. разложения можно находить аналогичные значения для каждого из электродов в отдельности. Эти величины называют потенциалами разложения.  $E_p$  электролита равна алгебраической сумме потенциалов разложения для обеих электродов. Потенциалы разложения определяют экспериментально, измеряя компенсационным методом разность потенциалов между поляризуемым электродом и каким – либо электродом сравнения. Иногда для определения потенциалов разложения применяют другой, так называемый коммутаторный метод, при котором чередуют включение тока, вызывающего поляризацию, и цепи, измеряющей силу тока поляризации. Этим методом пользуются при изучении кинетики возникновения поляризации.

### **Концентрационная поляризация.**

Поляризация электродов при электролизе может возникать в результате изменения концентрации раствора у их поверхности (концентрационная поляризация). Рассмотрим причину концентрационной поляризации на примере электролиза раствора  $CuSO_4$  между двумя  $Cu$  – электродами. Э.д.с. химической поляризации в этой системе равно нулю, поэтому электролиз в ней, казалось бы, может протекать при любой разности потенциалов внешнего источника тока  $U$ . В действительности он происходит лишь тогда, когда  $V$  превышает некоторое минимальное значение. Это связано с тем, что у катода в результате восстановления  $Cu^{2+}$  концентрация раствора меньше, чем у анода. Различие концентрации иона у электродов лишь частично устраняется благодаря диффузии. В результате этого возникает концентрационный элемент с обратной по отношению к внешнему источнику тока э.д.с. Для расчета величины обратной э.д.с., обусловленной

концентрационной поляризацией, допустим, что при электролизе  $\text{CuSO}_4$  был использован небольшой катод и анод с очень большой поверхностью, так что концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  вблизи анода можно считать практически постоянной. При подключении к электролизеру внешнего источника тока с небольшой э.д.с. начинается разряд  $\text{Cu}^{2+}$  на катоде, и концентрация этих ионов в непосредственной близости от электрода уменьшается. Вследствие этого в растворе создается градиент концентрации и начинается диффузия ионов из объема раствора к поверхности катода. При стационарных условиях количество грамм-ионов, **разряжающихся на катоде за единицу времени и определяющих силу протекающего тока, равно количеству этих ионов, поступающих к электроду в результате диффузии.** Согласно закону Фика, скорость диффузии (при стационарных условиях):

$$W = DS \frac{C - C_u}{\delta}$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ионов,

$S$  – площадь катода,

$C$  и  $C_u$  – концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме раствора и на поверхности электрода,

$\delta$  – толщина диффузного слоя, зависящая от интенсивности перемешивания раствора.

Сила тока, протекающего при стационарных условиях:

$$J = nFW$$

где  $n$  – заряд иона

$F$  – число Фарадея

Отсюда

$$i = \frac{J}{S} = \frac{nFD}{\delta} (C - C_u)$$

где  $i$  – плотность тока. По мере увеличения  $i$  концентрации ионов у поверхности катода уменьшается и после достижения некоторого предельного значения  $i_\infty$  (ток насыщения,  $C_n=0$ ). Тогда:

$$i_\infty = \frac{nFD}{\delta} \cdot C$$

или 
$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{C_n}{C}$$

Откуда для стационарной концентрации потенциалопределяющих ионов поверхности катода, находим:

$$C_n = C \left( 1 - \frac{i}{i_\infty} \right)$$

Изменение концентрации ионов у катода уменьшает его потенциал. Если до поляризации потенциал катода по формуле Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

то в стационарном поляризованном состоянии он определяется соотношением:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_\infty} \right)$$

Э.д.с. концентрационной поляризации в реальных условиях складывается из изменений  $\Delta E$  обоих электродов. Поляризация электродов увеличивается расход электрической энергии при электролизе и уменьшает э.д.с. источников тока. Поэтому важной технической задачей является по возможности снизить поляризацию электродов. Концентрационная поляризация может быть значительно уменьшена, если раствор энергично перемешивать или вращать электроды. Однако полностью устранить концентрационную поляризацию таким способом невозможно, т.к. у электродов всегда есть тончайший слой раствора, в котором жидкость

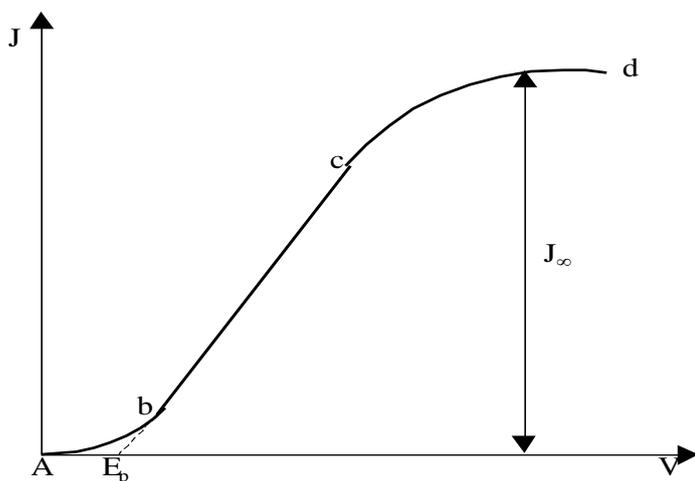
практически не перемешивается. Чтобы уменьшить концентрационную поляризацию, электролиз проводят в насыщенных растворах с избытком твердой фазы, это же применяют в некоторых элементах (калом. элемент). Для устранения химической поляризации необходимо полностью удалять с электродов продукты электролиза, приводящие к возникновению гальванического элемента с обратной э.д.с. С этой целью применяют химические деполяризаторы. Так, для деполяризации катода используют окислители, связывающие выделяющийся  $O_2$ . ( $MnO_2$ ,  $H_2CrO_4$ , и тд). Для деполяризации анода необходима, наоборот восстановители, связывающие выделяющийся  $O_2$  (этиловый спирт, который на аноде окисляется до  $CH_3COOH$ ). Однако деполяризаторы полностью не устраняют поляризацию, которая вызывается так же рядом химических необратимых процессов.

### Полярография.

Исследование кривых напряжения можно использовать для качественного и количественного определения компонентов раствора. Этот метод, разработанный Гейровским, получил название полярографии. Кривые напряжения, не осложненные побочными явлениями имеют своеобразный.

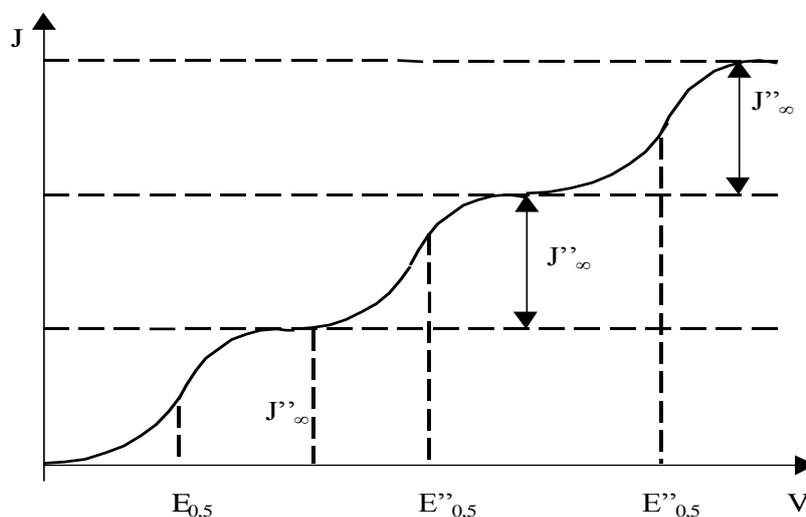
Потенциалы выделения ионов отличаются друг от друга, поэтому каждый из них разряжаясь на электроде дает свою волну (т.е. кривую типа abcd.) Определяя положение этих «волн» в специальном приборе (полярографе) можно установить, какие ионы были в растворе (качеств.).

Необходимо учитывать, что потенциалы начала и конца «волны» зависят не только от природы разряжающегося иона, но и от его концентрации (т.к. потенциал металлического электрода зависит от активности его ионов в растворе). Можно, показать, что потенциал полуволны (т.е.  $E_{1/2}$ , при которой сила тока, протекающего через раствор,  $= \frac{i_{\infty}}{i}$ ) не зависит от концентрации разряжающихся ионов, а однозначно определяется их природой. Определяя значения  $E_{1/2}$  на кривых напряжения по таблицам, находят, каким ионам они отвечают. К этому вкратце сводится принцип качественной полярографии.



Для полярографического метода необходимо использовать электрод, на котором электрохимический процесс восстановления ионов не осложняется необычными явлениями. Петровский применил ртутный капельный электрод (катод) с

постоянно обновляющейся поверхностью. В ячейке полярографа анод имеет площадь несравнимо большую, чем катод. Поэтому приложенная разность потенциалов практически полностью расходуется на поляризацию катода и на преодоление сопротивления раствора (анод практически не поляризуется).



Если качественная полярография сводится к определению значений потенциал полуволн разряжающихся ионов, то количественное их определение требует измерения «высоты волны», т.е. измерений силы тока насыщения  $J_{\infty}$ , который соответствует разряду данного иона. Согласно уравнению:

$$i_{\infty} = \frac{nFD}{\delta} \cdot C$$

ток насыщения пропорционален  $C$  разряжающего иона.

Следует, однако, учитывать, что это уравнение справедливо лишь для электрода с постоянной величиной поверхности. В полярографях же площадь катода периодически изменяется во времени (растет по мере увеличения размера образующейся капли ртути и скачкообразно падает в момент ее отрыва от капилляра). Поэтому сила тока, протекающего через раствор, при применении ртутного капельного электрода, периодически изменяется со временем. Гальванометр при этом регистрирует некоторую среднюю силу тока  $\bar{J}$ , которая как показал Ильнович, может быть рассчитана:

$$\bar{J} = 605ZcD^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{6}}$$

где  $\bar{J}$  - сила тока в мкА

$Z$  – заряд разряжающегося иона

$m$  – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 секунду

$T$  – период каплеобразования (время между ... двух последовательных капель).

При количественном определении ионов полярографическим методом необходимо выполнение некоторых условий. Следует поддерживать const элект-ть исследуемого раствора, что достигается добавлением к нему значительного количества индифференциального электролита, называемый фоном (KCl). Необходимо тщательно удалять из раствора катодные деполаризаторы, в частности,  $O_2$ , который восстанавливается на катоде. При соблюдении этих условий в формуле Ильковича имеет const значение, которое устанавливают эмпирически, снимая полярограмму в растворе известной концентрации определяемого иона. Количественную полярографию широко используют не только для определения содержания в растворах катионов, но также и различных неэлектролитов, способных восстанавливаться на капельном ртутном электроде.

### **Вопросы для самоподготовки:**

- 1) Что означает термин: «электродная поляризация»?
- 2) Каковы возможные причины поляризации?
- 3) Каковы основные положения теории концентрационной поляризации?
- 4) Что означает термин «потенциал разложения»?
- 5) Чему равна ЭДС разложения?
- 6) Напишите уравнение «полярографической волны» и уравнение Ильковича.
- 7) Приведите основные виды полярографии.
- 8) Каковы условия для количественного определения ионов полярографическим методом?

### **ЛИТЕРАТУРА.**

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии II т. М., Химия, 1966. С.537-594.
2. Дамаскин Б.Б. ОА Петрий. Введение в электрохимическую кинетику; Высшая школа, М. 1975. Стр. 169-189
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, стр. 291-329
4. Дамаскин Б.Б. ОА Петрий. Введение в электрохимическую кинетику; Высшая школа, М. 1983. Стр. 11-16
5. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М. Химия, 1988. Стр. 97-112.

## ЛЕКЦИЯ 13. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

*Перенапряжение; водородной и кислородное перенапряжение; уравнение Тафеля; теория замедленного разряда; ток обмена; уравнение Фрумкина.*

**Перенапряжение. Водородное перенапряжение. Факторы, влияющие на перенапряжение. Теория замедленного разряда. Вывод уравнения для тока в теории замедленного разряда.**

**Явление перенапряжения. Электросинтез.**

**Перенапряжение  $H_2$ .** Вследствие термодинамической необратимости электрохимических реакций эдс разложения электролита превышает равновесную эдс образующегося при электролизе гальванического элемента. Следовательно, и потенциал  $E$ , при конечной скоростью разряжается ион, обычно выше равновесного  $E^0$ , соответствующего электрода (при той же активности ионов в растворе). **Разность между этими величинами  $\eta = E - E^0$  называют перенапряжением выделения данного иона.** Так, потенциал  $H_2$  электрода, изготовленного из платины, покрытой платиновой чернью, насыщенного  $H_2$  при давлении 1 атм и погруженного в раствор с активностью ионов  $H_2=1$ , как известно, принят равным 0. При таком же потенциале должен был бы выделяться  $H_2$  из этого раствора и на других инертных электродах, являющихся только переносчиками электронов. В действительности, даже замена такого электрода на гладкую Pt приводит к тому, что потенциал выделения  $H_2$  изменяется примерно на 0,2 В. Еще больше возрастает потенциал выделения  $H_2$  при замене Pt другим металлом. Аналогично, со значительным перенапряжением выделяется  $O_2$  на различных металлах. В отличие от  $H_2$  осуществить обратимый  $O_2$  электрод вообще не удается, т.к.  $O_2$  на всех металлах выделяется с большим перенапряжением.

Перенапряжение наблюдается также при электролитическом выделении галогенов и многих металлов.

Особенное значение имеет перенапряжение  $H_2$  и  $O_2$ , оно позволяет на практике управлять электродными процессами. Часто перенапряжение вредно, поскольку вызывает повышенный расход электроэнергии при электролизе. Тогда необходимо принимать меры к его уменьшению (например, при получении электролитов  $O_2$  и  $H_2$  из воды). Иногда перенапряжение, наоборот, получено и помогает осуществить ряд электрохимических процессов, который без него не могли бы происходить. Так, при электролизе водных растворов солей Zn, Fe, Ni и других активных металлов, расположенных в ряду напряженностей левее  $H_2$ , на катоде должен был бы выделяться не металл, а  $H_2$ . Однако при этих электродах  $H_2$  выделяется с большим перенапряжением, поэтому при электролизе растворов их солей происходит выделение активных металлов (наряду с некоторым количеством  $H_2$ ).

Большим водородным перенапряжением объясняется также малая скорость растворения подобных металлов разбавленных растворах минеральных кислот. Добавляя к раствору кислоты ионы тяжелых металлов ( $Cu^{2+}$ ), можно ускорить растворение активных металлов. Это объясняется тем, что в результате взаимодействия  $Cu^{2+}$  с активным металлом на его поверхности образуется пленка металлической Cu, на котором  $H_2$  выделяется с меньшим перенапряжением. Возможны и обратные случаи, например, амальгамирование Zn замедляет его растворение в кислотах (т.к. перенапряжение выделения  $H_2$  на ртути очень велико)  $H_2$  перенапряжение позволяет получать NaOH при электролизе водного раствора NaCl на Hg катоде. Перенапряжение  $H_2$  на Hg столь велико, что при электролизе разряжаются не ионы  $H_2$ , а  $Na^+$ , причем образующийся металлический Na, растворяясь в ртути, дает амальгаму. Если бы не было  $H_2$  перенапряжения, невозможно было бы зарядить Pb- аккумулятор (т.к. при прохождении тока

через аккумулятор на катоде выделяется не  $H_2$ , а Pb). Водородное перенапряжение замедляет коррозию некоторых металлов;  $H_2$  и  $O_2$  перенапряжения широко используют в органическом электросинтезе. Перенапряжения  $H_2$  повышает ее восстановительный потенциал и делает возможными такие процессы, которые в условиях равновесия не могли бы идти (например, восстановлении  $CO_2$  до  $HCOOH$ , ацетона до спирта и т.д.)  $O_2$  перенапряжение повышает его окислительный потенциал, что также позволит осуществлять ряд процессов, которые не идут при равновесных условиях.

Практически более важно  $H_2$  перенапряжение, поэтому рассмотрим его подробнее. **Водородное перенапряжение  $\eta$  = разности потенциалов, при которых  $H_2$  выделится на данном электроде E и на черном Pt электроде  $t^0$ .** Величина  $\eta$  экспериментально измеряется как э.д.с. разложения в ячейке, составленном из этих 2-х электродов (исследуемого и обратимого). Измерять перенапряжение более сложно, т.к. оно зависит от наличия загрязнений на поверхности электрода и ряда других трудно учитываемых факторов. Поэтому получение воспроизводимых результатов эксперимента требует весьма тщательной работы.

В результате исследований было установлено, что перенапряжение  $H_2$  зависит от природы металлического электрода, плотности протекающего через раствор тока,  $t^0$ , а также наличия в растворе ПАВ и многозарядных ионов. Особенно перенапряжение зависит от природы металлического электрода. При этом обращает на себя внимание антибатная зависимость перенапряжением  $H_2$  и удельной свободной поверхностной энергией металла. Металлы с высоким значением  $\sigma$  (Pt, Pd) характеризуется небольшим перенапряжением  $H_2$ , а на металлах с низкими значениями  $\sigma$  (Pb, Hg)  $H_2$  выделяется со значительным перенапряжением. Поэтому, изменяя материал катода, можно регулировать перенапряжение выделением  $H_2$ . Водородное перенапряжение существенно зависит также от плотности тока  $i$ ,

протекающего через раствор. Зависимость между этими величинами, показал Тафель, выражается формулой:

$$\eta = a + b \lg i$$

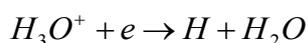
где  $a$  и  $b$  - постоянные величины. Константа  $a$  численно равная перенапряжению при  $i=1$  а/см<sup>2</sup>, сильно зависит от материала электрода. Величина  $b$  имеет примерно одинаковое значение для всех электродов,  $\approx 0,116$  при комнатной температуре. Формула Тафеля определяется в широком интервале плотностей тока. Перенапряжение  $H_2$  несколько увеличивается по мере возрастания температуры. При повышении температуры на  $1^\circ$  коэффициент « $b$ » в формуле Тафеля увеличивается  $\approx 0.0004$ . Перенапряжение зависит от состава раствора, особенно сильно влияют примеси ПАВ и многозарядные ионы.

### **Теория $H_2$ перенапряжения.**

Перенапряжение обусловлено тем, что электролитическое выделение иона связано с преодолением некоторого энергетического барьера, для чего необходима затрата дополнительной энергии. Любой процесс, тормозящий выделение ионов на электроде, может быть причиной перенапряжения.

Рассмотрим подробнее теорию  $H_2$  перенапряжения.

Процесс электролитического выделения  $H_2$  состоит из ряда последовательных стадий. Первый из них является транспорт ионов гидроксония к поверхности катода, осуществляемый диффузией. На II стадии подошедшие к электроду гидратированные ионы  $H_2$  разряжаются по реакции:



Образовавшийся атомарный  $H_2$  адсорбируется на поверхности, затем наступает III стадия - рекомбинация 2-х адсорбированных атомов  $H_2$  в

молекулу и удаление  $H_2$  в виде пузырьков из раствора. Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее медленной его стадии, которая и определяет величину  $H_2$  перенапряжения. Поэтому необходимо выяснить, какая из перечисленных 4-х стадий является медленной (лимитирующей).

Табель, предполагая, что такой стадией является процесс рекомбинации атомарного  $H_2$ . Однако полученное значение коэффициента  $b$  в уравнении Табеля не согласовывалось с опытными данными. Позднее Эрдей-Груз и Фольмер показали, что лимитирующей стадией является разряд гидратированного иона  $H_2$ . Эта теория, называемая теорией замедленного разряда ионов, была развита Фрумкиным и в настоящее время является общепризнанной.

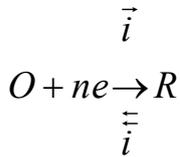
### **Теория замедленного разряда и ее современное обоснование**

Стадия массопереноса присуща любым гетерогенным процессам. В то же время стадия перехода заряженных частиц (электронов и ионов) через границу электрод - раствор (стадия разряда - ионизации) является специфически электрохимической стадией. В настоящее время доказано, что стадия разряда - ионизации любого электродного процесса протекает с конечной скоростью. **Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряженных частиц через границы раздела фаз, называется теорией замедленного разряда.**

Предположение о медленности электрохимического акта разряда высказывались в конце XIX в. Однако впервые в количественной форме применительно к конкретной реакции электрохимические выделения водорода теория замедленного разряда была сформулирована в 1930 г. Фольмером М., Эрдей-Грузом Г. В 1933 г. эта теория была

усовершенствована А.Н. Фрумкиным, который учел влияние электрического поля двойного слоя на перенос заряженных частиц.

Предположим, что скорость электродного процесса типа:



определяется стадией разряда-ионизации. В этих условиях суммарная скорость процесса равна разности скоростей, с которыми реакция идет слева направо и справа налево:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$$

При равновесном потенциале, когда  $i=0$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

Величина  $i_0$  называется током обмена (плотностью тока обмена). Если потенциал отрицательнее равновесного, то  $\vec{i} < \overleftarrow{i}$  и через систему протекает катодный ток ( $i > 0$ ). Если же  $E > E_p$ , то  $\overleftarrow{i} < \vec{i}$  и в системе течет анодный ток ( $i < 0$ ). Сдвиг потенциала, обусловленный замедленным протеканием стадии разряда-ионизации, называется перенапряжением.

При лимитирующей стадии разряда-ионизации нарушается самоэлектродное равновесие, так что уравнение Нерста в этих условиях не может быть использовано для расчета  $E$ . Для скорости прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей реакции в 1 приближении можно записать выражение:

$$\vec{i} = nFkC_0^{adc} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rightarrow\ddagger}}{RT}\right)$$

$$i^{\leftarrow} = nFkC_R^{ads} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rightarrow\pm}}{RT}\right), \text{ где } k\text{- константа скорости.}$$

$\Delta G^{\rightarrow\neq}, \Delta G^{\rightarrow\pm}$  - стандартные свободные энергии активации образования активированного комплекса соответственно для катодного и анодного процессов;

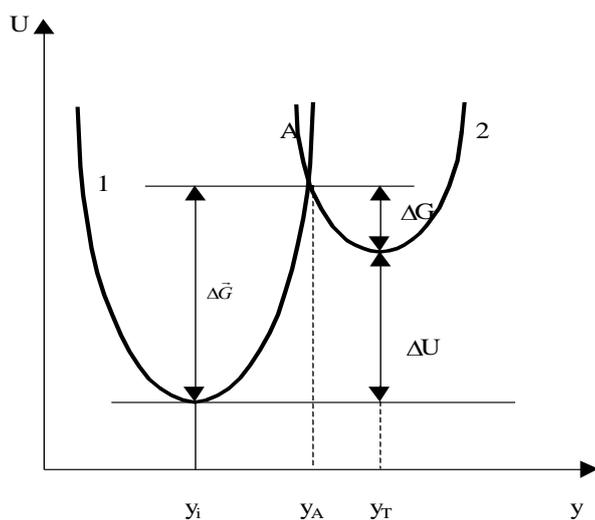
$C_i^{(ads)}$  - концентрации реагирующих веществ в адсорбированном состоянии, т.е. в плотной части двойного электрического слоя или на границе между плотным и диффузионным слоем. Если потенциал в том месте, где находится реагирующая частица, обозначить через  $\psi_1^*$ , то  $C_i^{(ads)}$  можно рассчитать по формуле Больцмана:

$$C_i^{(ads)} = C_i^0 \exp\left(\frac{g_i - z_i F \psi^*}{RT}\right),$$

где  $g_i$  - стандартная свободная энергия специфической адсорбции компонента  $i$ ;

$z_i$  - заряд компонента - с учетом знака;

$z_i F \psi^*$  - электростатическая энергия адсорбции компонента.

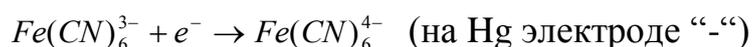


Зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты растворителя

Для расчета энергии активации рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы от пути реакции. При таком рассмотрении величины  $\overrightarrow{\Delta G}^\ddagger$  - также потенциальную энергию промежуточного состояния, но относительного нулевого уровня конечного состояния.

Под путем реакции понимают те параметры или параметр, которые изменяются в ходе электродного процесса.

В течение длительного времени полагали, что изменение потенциальной энергии в ходе электродного процесса связано с растяжением нарушаемых при этом химических связей между атомами в реагирующей частице или между электроактивной частицей и электродом. При такой интерпретации потенциальных кривых путь реакции отождествляется с изменением длины разрывающихся или образующихся связей. Однако эта трактовка является слишком упрощенной. Можно указать ряд электрохимических реакций, в ходе которых не происходит разрыва связей в ионах или молекулах, но которые тем не менее лимитируются стадией разряда-ионизации.



В то же время любая электрохимическая реакция приводит к изменению заряда реагирующих частиц и, следовательно, вызывает перенапряжение диполей растворителя, окружающих эти частицы. Такая реорганизация растворителя, также сопровождается значительным

изменением потенциальной энергии, а потому может служить основой для построения кривых потенциальной энергии, в которых путь реакции представляет собой некоторую обобщенную координату ( $y$ ), характеризующую распределение диполей растворителя. **По современным представлениям реорганизация растворителя является определяющим фактором в ходе элементарного акта разряда**, хотя бы в общем случае необходимо рассматривать также **энергию растяжения химических связей** в реагирующих частицах. Концентрация реорганизации растворителя приводит к следующему механизму элементарного акта в стадии разряда-ионизации.

Согласно принципу Франка-Кондона, переход электрона без излучения или поглощения квантов энергии возможен лишь при условии, что полные энергии электрона в начальном и конечном состояниях **приблизительно одинаковы**. Выравнивание электронных уровней начального и конечного состояний происходит под действием тепловых флуктуаций растворителя. Когда в результате этих флуктуаций распределение диполей растворителя в зоне реакции оказывается таким, что оно одновременно соответствует и начальному, и конечному состояниям (точка А), то появляется вероятность квантомеханического (туннельного) перехода электрона из металла на реагирующую частицу. Если такой переход осуществляется, то система переходит на потенциальную кривую конечного состояния и релаксирует по ней до равновесной координаты  $y_+$ . Таким образом, в наиболее простых электродных процессах энергия активации обусловлена реорганизацией диполей растворителя, необходимой для квантохимического перехода электрона из начального в конечное состояние. **Характерной особенностью электродных процессов является то, что в них начальный уровень электрона можно в широком интервале варьировать, изменяя потенциал электрода.**

Анализ потенциальных кривых для рассмотрения реакции показывает, что равновесный энергетический уровень начального состояния (окисленной формы O и “n” электронов в металле) оказывается тем ниже, чем больше сумма  $g_0 + nF(E - \psi_1)$ , а равновесный энергетический уровень конечного состояния (восстановительной формы R) тем ниже, чем больше  $g_k$ . Таким образом, изменение разницы этих уровней.

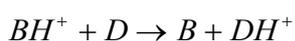
$$\delta(\Delta U) = \delta[g_0 + nF(E - \psi_1) - g_R]$$

Из теории реорганизации растворителя следует, что изменение энергии активации

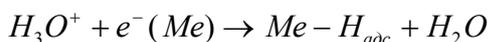
$$\delta(\Delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta U)$$

где  $\alpha$  - коэффициент переноса, который должен удовлетворять условно  $0 \leq \alpha \leq 1$

Последнее уравнение известно, как соотношение Бренстера, которое было установлено эмпирически для объемных химических реакций, связанных с переносом протона от кислоты ( $BH^+$ ) к основанию (D):



Теория замедленного разряда в своей начальной стадии развития базировалась на закономерностях электродного процесса:



Если в качестве основания рассматривать металлический электрод, то реакции оказываются полностью аналогичными. Указав на эту аналогию, Фрумкин ввел соотношение Бренстеда в теорию замедленного разряда. Теория реорганизации растворителя позволила обосновать соотношение Бренстеда процессов лимитируемых стадией разряда-ионизации.

Из уравнений следует, что

$$\Delta \vec{G}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} + \alpha(g_0 - g_R) + \alpha n F (E - \psi_1)$$

где  $\Delta \vec{G}^{\ddagger}$  - стандартное значение энергии активации.

Для тока прямого процесса:

$$\vec{i} = n F C_0^0 k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha n F E}{RT}\right]$$

где  $k_s^0 = k \exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\ddagger}}{RT}\right)$  абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции.

Согласно теории реорганизации, величина  $k_0^S$  зависит только от электродного процесса и природы растворителя, но не зависит от металла электрода. Множитель  $\exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right]$  показывает, что скорость стадии разряда тем выше, чем больше энергия специфической адсорбции реагирующих веществ и продуктов реакции. Часто этот множитель объединяют с абсолютной константой  $k_0^S$ , вводя таким образом гетерогенную константу скорости

$$k_s = k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right]$$

который характеризует скорость стадии разряда-ионизации с учетом специфического взаимодействия реагирующих веществ и продуктов реакции с поверхностью электрода. Величина  $k_s$  поэтому зависит также и от металла электрода. Множитель  $\exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT}\right]$  отражает влияние двойного электрического слоя на скорость стадии разряда, причем характер этого влияния зависит от соотношения знаков  $z_0$  и  $\psi_1$ .

Величина

$$k_S^{(изм)} = k_S \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right]$$

называется измеряемой или кажущейся константой скорости электрохимической реакции. Для тока

$$\vec{i} = nFk_S^{(изм)}C_0^0 \exp\left[-\frac{\alpha nFE}{RT}\right]$$

Для скорости обратного процесса

$$\overleftarrow{i} = nFk_S^{(изм)}C_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right]$$

с тем же значением константы скорости  $k_S^{(изм)}$ , если потенциал  $E$  измерен относительно стандартного потенциала  $E^0$  реакции (1)

Поскольку ток обмена  $i_0 = \vec{i}(E_p) = \overleftarrow{i}(E_p)$ , то суммарный измеренный ток стадии разряда-ионизации можно представить:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0 \left[ \frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF(E_p - E)}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF(E_p - E)}{RT}\right] \right\} \text{ и,}$$

следовательно,

$$i = i_0 \left[ \frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (1)$$

Исходя из уравнения Нернста

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^0}{C_R^0}$$

$$i_0 = \vec{i}(E_p) = nFk_S^{(изм)}C_0^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_p}{RT}\right)$$

тогда

$$i_0 = nFk_S^{(изм)} (C_0^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha \quad (2)$$

или

$$i_0 = nFC_0^0 k_S^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right] (C_0^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha$$

Соотношения (1) и (2) являются основными уравнениями теории замедленного разряда.

При изучении выделения водорода из водных растворов кислот получено уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i$$

По наклону тафелевской прямой ( $\eta - \lg i$ ) можно найти коэффициент переноса  $\alpha$ , а затем вычислить  $i_0$ .

При больших отрицательных перенапряжениях  $\left(-\eta \gg \frac{RT}{F}\right)$  вытекает из уравнения (1)

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i|$$

Большие положительные  $\eta$  соответствует процессу электровосстановления ( $0 + ne^- \rightarrow R$ ), а большие отрицательные - ( $R - ne^- \rightarrow 0$ ).

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ.

1. Что означает термин “перенапряжение”?
2. Есть ли различие в терминах “поляризация” и “перенапряжение”?
3. Каковы основные факторы, влияющие на величину перенапряжения?
4. Приведите уравнение Тафеля.
5. Каковы основные положения теории замедленного разряда?

6. Влияет ли ионная сила раствора на перенапряжение водорода?
7. Приведите уравнение Фрумкина. В чем различие уравнений Фрумкина и Тафеля?
8. Поясните термин “ток обмена”.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т.П. М.: “Химия”, 1966, с.574-575.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1984, с. 349-369.
3. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику. М. Высшая школа. 1983, с.184-191.

## ЛЕКЦИЯ 14. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

*Коррозия; сплошная и локальная коррозия; скорость коррозии;  
электрохимические химические способы защиты; электрохимические  
источники тока; первичные источники тока; аккумуляторы;  
электрохимические генераторы; топливные элементы*

### **Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии. Химические источники тока.**

#### **Коррозия металлов и методы защиты.**

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Часто в технике коррозионные явления происходят при контакте металлов с растворами электролитов. Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом. Однако иногда коррозия протекает по химическому механизму.

Коррозия часто усиливается под влиянием различных внешних воздействий. При значительных механических нагрузках или внутренних напряжениях возможно коррозионное растрескивание металла; при длительных знакопеременных механических нагрузках возникает коррозионная усталость. Другими факторами является трение, кавитация жидкости и т.д. Коррозия может быть также вызвана действием электрического тока (“блуждающие токи” в почвах)

Коррозию можно классифицировать по виду коррозионной среды, воздействующей на металл. Различают коррозию в неэлектролитных и в электролитных средах. К первым принадлежат горячие сухие газы,

органические жидкости (бензин, а также металлы в расплавленном состоянии). Электролитные среды очень многообразны - окружающая среда (атмосфера), вода и водные растворы, влажная почва, расплавы и неводные растворы электролитов.

Можно классифицировать коррозию также по виду коррозионных разрушений. Коррозия может быть сплошной, затрагивая всю внешнюю поверхность металлического образца, или **локальной**. Сплошная коррозия может быть равномерной и неравномерной. В зависимости от ширины и глубины участка поражения при локальной коррозии говорят о коррозии пятнами, язвами, точками (питтингами) или о подповерхностной коррозии. Часто встречается межкристаллитная коррозия, распространяющаяся в зонах между отдельными кристаллитами металла. При коррозионном растрескивании в межкристаллитной зоне или в отдельных кристаллитах развиваются трещины.

Коррозии подвергаются почти все металлы, за исключением благородных. Некоторые виды коррозии селективны, т.е. коррозионное растрескивание наблюдается для сплавов только при контакте с окружающей средой.

Для количественной характеристики скорости коррозии пользуются различными параметрами; массовой потерей металла за определенное время, рассчитанной на единицу поверхности, уменьшением толщины образца, эквивалентной плотностью электрического тока и т.д. Для большинства металлов (с учетом их атомных масс и плотностей) в случае равномерной сплошной коррозии эти параметры по порядку  $1 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ год}) \approx 1 \text{ мм}/\text{год} \approx 10^{-4} \text{ А}/\text{м}^2$ .

Анализ коррозионных процессов связан с изучением особенностей растворения данного металла, с установлением природы катодной реакции и уточнением локализации анодной и катодной парциальных реакций.

При коррозии равновесный потенциал для реакции восстановления окислителя всегда положительнее, чем для реакции растворения данного металла (при заданном составе раствора). Основными катодными реакциями при коррозии металлов являются выделение  $H_2$  и восстановление растворенного  $O_2$ . Лишь в специальных случаях при наличии соответствующих реагентов встречаются реакции восстановления  $Cl_2$ ,  $HNO_3$  или других окислителей. Реакция выделения  $H_2$  протекает при значительно более отрицательных потенциалах, чем реакция восстановления  $O_2$ . Поэтому коррозия с выделением  $H_2$  наблюдается только для металлов с довольно отрицательным равновесным потенциалом - щелочных или щелочноземельных металлов,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Zn$ , железа и т.д.; она преимущественно встречается в кислых и щелочных средах. Кислородная коррозия имеет место при контакте с воздухом, чаще всего в нейтральных растворах (атмосфера, коррозия в морской воде).

### **Защита от коррозии.**

Различают электрохимические и неэлектрохимические способы защиты металлов от коррозии. К неэлектрохимическим способам относятся сплошные защитные покрытия, изолирующие металл от воздействия внешней среды - лакокрасочные, полимерные, битумные, эмалевые и другие. Общий недостаток этих покрытий состоит в том, что при механическом нарушении сплошности они теряют защитное действие и на металле возникают локальные очаги коррозии.

Электрохимические способы защиты основаны на разных принципах:

1. нанесение на поверхность корродирующего металла защитного гальванопокрытия - тонкого слоя коррозионно более стойкого металла;
2. электрохимическое окисление поверхности или нанесение других веществ поверхностных слоев;

3. воздействие на поляризационные свойства корродирующего металла;
4. воздействие на потенциал корродирующего металла.

Для воздействия на поляризационные свойства используют различные добавки в раствор - ингибиторы коррозии, которые адсорбируются на поверхности металла и уменьшают скорость катодной и анодной реакции. Ингибиторы применяют, главным образом, для кислых растворов электролитов, иногда и для нейтральных ингибиторами служат разные органические соединения, содержащие функциональные группы  $-OH$ ,  $SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  и другие. Условие действия ингибитора - его адсорбция на поверхности металла при бестоковом потенциале. Если этот потенциал сильно удален от точки нулевого заряда данного металла, то нейтральная молекула ингибитора не адсорбируется. В этом случае применяют ингибиторы, образующие ионы в зависимости от знака заряда поверхности либо катионы, либо анионы. Часто ингибирующее действие резко усиливается при использовании смеси нескольких веществ.

При катодной поляризации металла скорость его саморастворения уменьшается. Потенциал основного металла можно сместить в отрицательную сторону, если его электрически соединить с другими, более электроотрицательным металлом, находящимся в той же электролитной среде. При этом возникает макроскопическая гальваническая пара, в которой основной металл под воздействием второго, поляризован катодно. Второй металл - протектор- поляризуется анодно и постепенно расходится в результате анодного растворения. Такой вид защиты металлов называют катодной защитой (протекторной). Примером может служить оцинкованное железо, в нем цинк одновременно выполняет роль защитного покрытия и катодного протектора.

Иногда применяют анодную защиту, в ходе которой потенциал сдвигается в положительную сторону. Если при этом достигается потенциал пассивации металла, скорость саморастворения не увеличивается, а резко

снижается. Для сдвига потенциала в положительную сторону достаточно ускорить сопряженную катодную реакцию. Для этого раствор вводят окислители, которые легко катодно восстанавливаются, например, хромат-ионы. Скорость катодного выделения водорода может также ускорить, добавляя в поверхностный слой металла микроколичества платиновых металлов, оказывающих сильное каталитическое действие (Томашов, 1949).

Наиболее известный способ снижения коррозии железа- легирование его хромом, никелем и другими металлами. Коррозийная стойкость таких нержавеющей сталей вызвана тем, что Cr легко пассивируется. Эта особенность свойственна сплавам с небольшим содержанием Cr. Поэтому эти сплавы сильно запассивированы и скорость их саморастворения очень мала.

### **Электрохимические источники тока.**

Электрохимические источники тока - это устройства, позволяющие осуществлять непосредственное превращение химической энергии в электрическую. На основе различных окислительно-восстановительных процессов можно было бы построить огромное количество электрохимических источников тока. Однако требованиям, выдвигаемым практикой, удовлетворяет лишь небольшое число электрохимических систем. К современным электрохимическим источникам тока предъявляют следующие требования:

1. Возможно большая величина э.д.с. Величину э.д.с. можно рассчитать по законам электрохимической термодинамики. Однако необходимо учитывать, что по достижении определенной разности потенциалов на электродах источника тока становится возможным протекание реакций с участием молекул растворителя. Так, в водных растворах при разности потенциалов  $\sim 1,23$  В на одном электроде выделяется  $H_2$ , на другом -  $O_2$ .

Поэтому с точки зрения электрохимической динамики кажется невозможным создание источников тока с э.д.с. > 1,231. Однако созданы такие источники тока. Это можно объяснить тем, что токи обмена реакции выделения  $H_2$  и  $O_2$  на ряде электродов малы, т.е. эти электродные процессы протекают с большим перенапряжением. В результате перенапряжения верхняя граница э.д.с. составляет до 2,0-2,8 В. Отсюда положительное значение перенапряжения.

2. Возможно меньшие отклонения разности потенциалов между электродами от э.д.с. при работе источников тока. Это вызвано поляризацией электродов и падением напряжения на его внутреннем сопротивлении.
3. Большая емкость источника тока, т.е. большой запас электричества в расчете на единицу массы или объема.
4. Максимально высокая удельная мощность, т.е. максимально большое количество энергии, отдаваемой в единицу времени единицей массы или объема источника тока. (поверхность соприкосновения материала электрода с раствором - губчатые или пористые электроды)
5. Максимально низкий саморазряд. Саморазрядом называют потерю емкости источника тока при разомкнутой цепи.

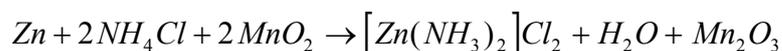
Электрохимические источники тока делят на три группы:

- первичные источники тока;
- вторичные источники тока (аккумуляторы)
- электрохимические генераторы.

**Первичные источники тока.** Элемент Лекманше:



Э.д.с. 1,5÷1,8 В. В раствор  $NH_4Cl$  добавляют муку или крахмал и некоторые соли ( $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $HgCl_2$ ). Угольный стержень, окруженный  $MnO_2 + C$ , выполняет роль II электрода. Токообразующая реакция:



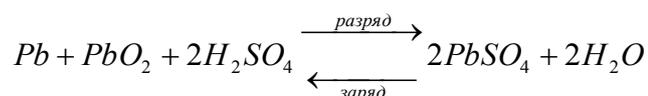
Первичные источники тока становятся непригодными после израсходования веществ, из которых они были выполнены.

**Аккумуляторами** называют такие гальванические элементы, которые допускают многократное использование. Токообразующие вещества могут образовываться при пропускании через аккумулятор постоянного электрического тока от другого источника. Процесс регенерации активных веществ называют зарядом аккумулятора.

Классический пример - свинцовый аккумулятор:

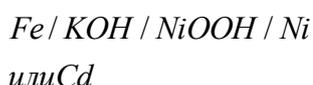


с электродами из свинца и двуокиси свинца и с 25-30% раствором  $H_2SO_4$  в качестве электролита. При генерировании тока происходит следующий суммарный процесс:

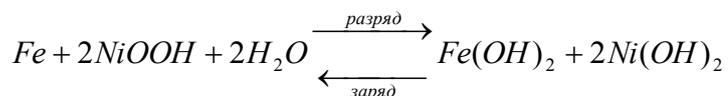


При разряде этот процесс протекает справа налево. Э.д.с. достигает 2,1 В. Основные недостатки - малая удельная емкость и сравнительно небольшой срок службы.

Значительное распространение получили железо- и кадмий-никелевые щелочные аккумуляторы:



с э.д.с. 1,35-1,4 В.



Серебряно-цинковые аккумуляторы.

Предпринимаются попытки создания аккумуляторов на базе цинк-воздушных элементов. Трудности - предотвращения разрушения воздушных электродов во время зарядного процесса.

**Электрохимические генераторы.** Особенность в том, что электрохимические активные вещества не закладываются заранее при изготовлении электродов, а подводятся по мере израсходования. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени. Принцип работы - использование реакций окисления природных видов топлива для прямого получения электрической энергии. Такие устройства называются **топливными элементами**. В качестве окислителя почти всегда используют или чистый кислород или, кислород воздуха. В качестве «топлива» применяют водород, гидразин, метанол, СО углеводороды, уголь и т.д. Практическое применение нашли пока III вида электрохимического горючего, а наибольшие успехи достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента. Электрохимическое горючее и окислитель подводятся к электродам, где вступают в электрохимическую реакцию. Электроды источника тока-катализаторы этих реакций.

Работы по созданию топливных элементов дали толчок развитию 2-х теоретических направлений электрохимии: теории пористых электродов и электрокатализу.

В настоящее время разрабатываются новые группы электрохимических источников тока. К ним относятся источники тока, в которых используются щелочные металлы, и источники тока с твердыми электролитами, обладающими ионной проводимостью.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ:**

1. Что означает термин «коррозия»?

2. Приведите основные виды коррозии и объясните их механизм возникновения?
3. Перечислите основные виды защиты от коррозии и дайте их характеристику.
4. Какие вещества называют ингибиторами?
5. Какие устройства называют электрохимическими источниками тока?
6. Перечислите основные требования, предъявляемые к химическим источникам тока.
7. Приведите основные группы химических источников тока и дайте их характеристику.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т. II. М.: "Химия", 1966, с.602-606.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1984, с. 459-477.