
Электрохимия

(лекции, #6)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

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

В теории электролитической диссоциации Аррениуса никакие взаимодействия (ион-ионные, ион-дипольные и др.) не учитываются.

Тогда для **слабых электролитов** должны выполняться равенства

$$\lambda_i = \lambda_i^0 \quad (\lambda \text{ не зависит от концентрации});$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 \quad (\text{электропроводность определяется **только** степенью диссоциации электролита}).$$

Если использовать закон разведения Оствальда

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$

то для **слабых электролитов** получится следующая зависимость (совершенно непохожая на формулу Кольрауша для сильных электролитов)

$$\Lambda = \Lambda^0 \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$

Эта зависимость упрощается в двух предельных случаях:

■ при сверхмалых концентрациях ($c \ll K/4$) $\alpha \rightarrow 1$ и $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$ (величина Λ стремится к предельному значению Λ^0 при полной диссоциации);

■ при обычных (больших) концентрациях ($c \gg K/4$) $\alpha \rightarrow 0$ и $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$

Следовательно $\Lambda \approx \Lambda^0 \sqrt{\frac{K}{c}}$ или в логарифмической форме

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

Числа переноса

Доля тока, переносимая ионами сорта i , называется электрическим числом переноса t_i . Оно может быть определено только при условии полной диссоциации электролита. Для бинарного электролита можно записать

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-},$$

где t_+ и t_- — числа переноса катиона и аниона.

$$t_+ + t_- = 1$$

Размерности:

плотность тока $[i]$ - А/м²

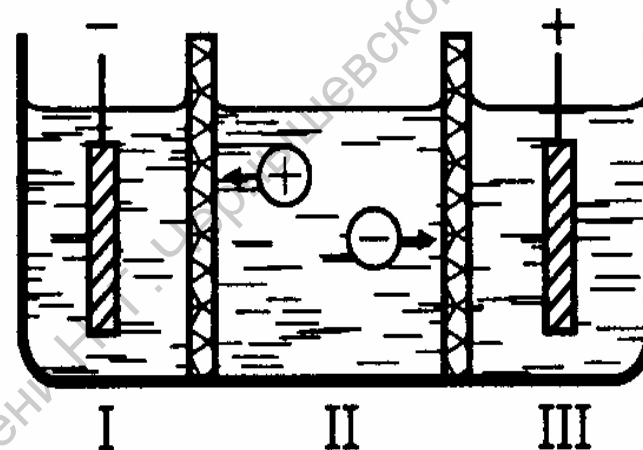
число переноса $[t]$ - безразмерная величина

В общем случае для сложного раствора (смесь нескольких электролитов)

$$t_i = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_k (|z_k| c_k \lambda_k)} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\kappa}$$

Метод Гитторфа

Каждый $1F$ электричества вызывает растворение и осаждение 1 г-экв металла, перенос $t_+ = (1 - t_-)$ катионов к катоду и перенос $t_- = (1 - t_+)$ анионов к аноду.



В итоге в отсеке I происходит убыль соли в количестве $\Delta n_I = t_- Q / F$ (г-экв) в отсеке III такая же прибыль соли, в отсеке II концентрация соли не меняется.

Условия корректного электролиза:

- 1) отсутствие побочных реакций на электродах (100%-ный выход по току)
- 2) отсутствие переноса растворителя (разбавленные растворы)
- 3) отсутствие диффузионного выравнивания концентрации
- 4) гидростатическое равновесие, отсутствие электроосмоса и других явлений (малый ток, короткое время).

Методы определения чисел переноса

Метод электролиза с разделенными отсеками (Гитторфа)

отсек I – отрицательный электрод, катод,

протекает катодное восстановление

отсек III – положительный электрод, анод,

протекает анодное окисление

Все три отсека заполнены раствором одинаковой концентрации,

а оба электрода изготовлены из соответствующего металла

(например, электролит CuSO_4 , электроды – медь).

Определение основано на законах Фарадея:

- 1) Количество вещества, прореагировавшего на электродах, пропорционально пропущенному заряду
- 2) Масса продукта реакции пропорциональна его молярной массе / химическому эквиваленту

$$n = \frac{Q}{F}; F = 96485 \text{ Кл/моль (Кл/г-экв)}$$

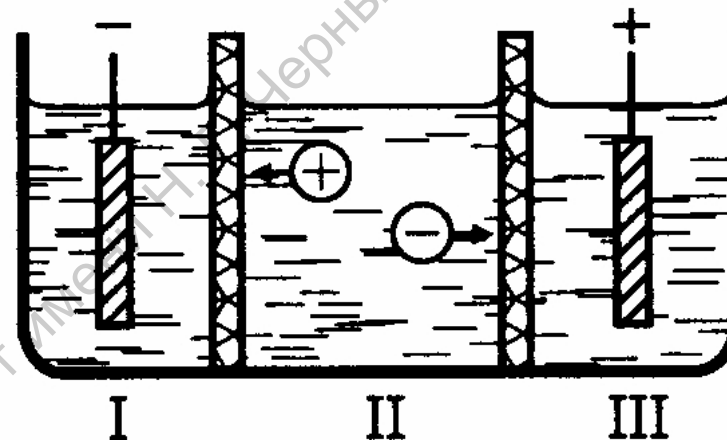


Рис. 4.5. Схема определения чисел переноса по методу Гитторфа

Другие методы определения чисел переноса

1) *Метод электролиза с движущейся границей.* При определенном соотношении концентраций $\frac{t_{\text{K}^+}}{t_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{c_{\text{K}^+}}{c_{\text{Ba}^{2+}}}$ можно добиться четкого перемещения границы между растворами.

2) *Метод измерения диффузионной разности потенциалов.* Заменяя по уравнению Нернста-Эйнштейна D на u в формуле диффузионного потенциала, получаем для 1,1-валентного электролита

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

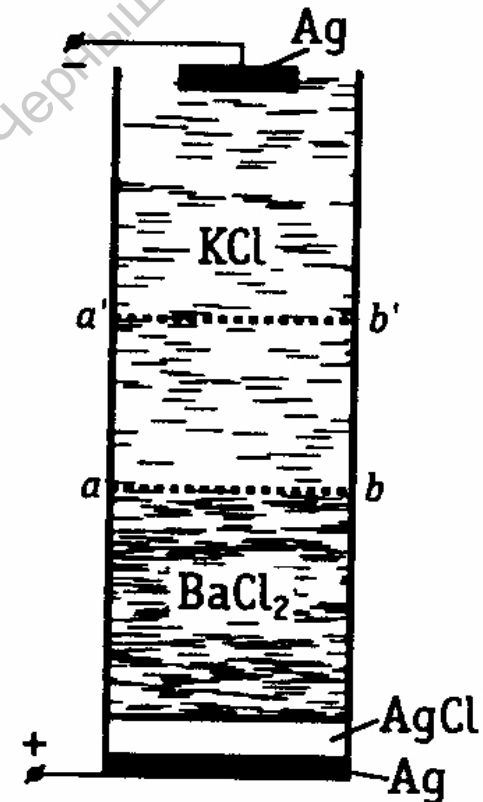


Рис. 4.6. Схема определения чисел переноса методом движущейся границы

Числа переноса – зависимость от концентрации

Предельные числа переноса t_+^0 и t_-^0 соответствуют нулевой концентрации (бесконечно разбавленному раствору).
Температура слабо влияет на t_+^0 и t_-^0 .

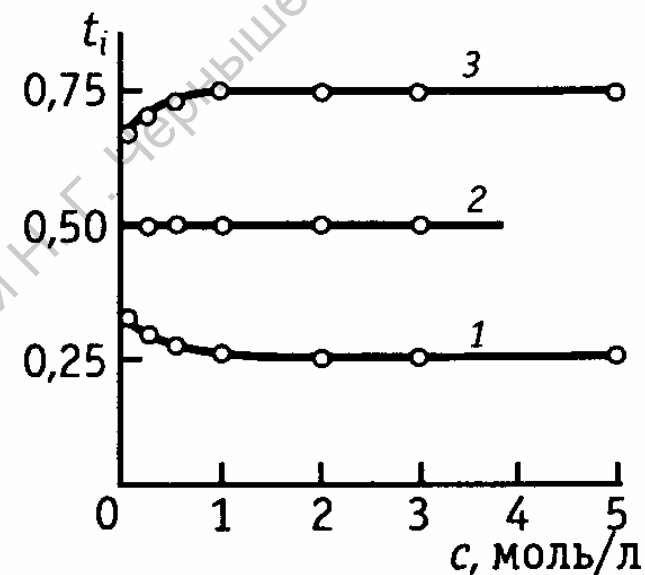


Рис. 4.7. Зависимость чисел переноса t_i от концентрации водных растворов электролитов c при 18 °С:
1 — t_+ в растворе LiCl; 2 — t_+ в растворе KCl; 3 — t_- в растворе LiCl

Соль	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
t_+^0	0,336	0,396	0,490	0,505	0,503
t_-^0	0,664	0,604	0,510	0,495	0,497

Предельные электропроводности ионов

Предельные электропроводности ионов $\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0$ в соответствии с законом Кольрауша являются константой для данного сорта ионов.

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	73,7	145
Cl ⁻	41,0	66,0	76,4	108,9	212
Br ⁻	42,6	68,0	78,1	110,7	—

Для любых ионов (кроме H⁺ и OH⁻) λ_i^0 меньше 80 см²/(Ом г-экв) при $t_{\text{комн}}$.

При помощи уравнения Нернста-Эйнштейна можно связать λ_i^0 и D_i^0 . Это наиболее точный метод определения коэффициентов диффузии ионов, поскольку электропроводность может быть измерена с чрезвычайно высокой точностью.

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Роль размера иона

Простая гидродинамическая модель

Ион в электролите рассматривается как твердый шарик, движущийся в вязкой жидкости под действием электрической силы $P = |z_i| e_0 X$. Тогда его скорость v можно определить по закону Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}$$

где η – динамическая вязкость жидкости (размерность $[\eta] = \text{Па}\cdot\text{с}$), r – радиус шарика. Так как по определению $v^0 = \lambda_i^0 X/F$ (нолики означают бесконечно разбавленный раствор, т.е. $\equiv c \rightarrow 0$), то получаются следующие формулы для предельных электропроводностей и коэффициентов диффузии (уравнение Стокса – Эйнштейна)

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i}$$

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

Стоксовский радиус иона

Радиус гидратированного иона, рассчитанный по данной формуле, называют *стоксовским радиусом* r_{st} . Для водных растворов при 25°C он равен

$$r_{st} = \frac{9,17 |z_i|}{\lambda_i^0(25)}$$

При этом возможны 3 ситуации:

- 1) стоксовский радиус близок к кристаллографическому → это означает, что ион движется «сухим»;
- 2) стоксовский радиус значительно больше кристаллографического → это означает, что ион движется прочно гидратированным (например, катионы Li^+ , Na^+);
- 3) стоксовский радиус меньше кристаллографического → эта казалось бы невозможная ситуация имеет место для малых, слабо гидратированных ионов (например, Br^-) и является следствием упрощенности модели (стоксовский радиус не следует отождествлять с размером реальной частицы).

Роль вязкости среды

Экспоненциальный рост подвижности (и коэффициента диффузии) с температурой приводит к экспоненциальному росту электропроводности растворов электролитов с температурой. В основном это обусловлено экспоненциальным уменьшением вязкости с температурой.

В отличие от ионных растворов электропроводность металлов уменьшается с температурой.

Согласно гидродинамической модели

$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

(правило Вальдена-Писаржевского)

Это правило выполняется, если радиус иона в растворе постоянен (узкий интервал температур, крупные органические ионы).

Зависимость Λ , λ_i , u_i , t_i от концентрации является следствием ионного взаимодействия. В терминологии теории ДХ эти зависимости обусловлены тормозящими эффектами ионной атмосферы. Выделяют:

- **электрофоретический эффект** – поскольку ионная атмосфера движется в противоположную сторону по отношению к центральному иону (*электрофорез* – движение частиц в электрическом поле);
- **релаксационный эффект** – поскольку ионная атмосфера непрерывно разрушается и образуется вновь.

Л. Онзагер на основании теории Дебая-Хюккеля получил уравнение

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

(уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера), являющееся теоретическим обоснованием эмпирической формулы Кольрауша.

В водных растворах при 25°C

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \Lambda^0) \sqrt{c}$$

Эта теория строго выполняется лишь при крайне низких концентрациях ($c \leq 0,001$ М).

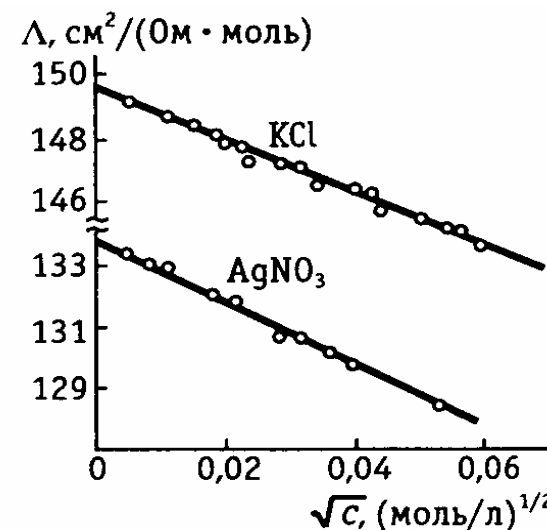


Рис. 4.9. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ от концентрации c для водных растворов

Эффект Вина – резкое многократное увеличение электропроводности раствора при высокой напряженности электрического поля. *Объяснение* – из-за высокой скорости движения ионов ионная атмосфера не успевает образоваться.

В растворах слабых электролитов наступает полная диссоциация ($\alpha = 1$).

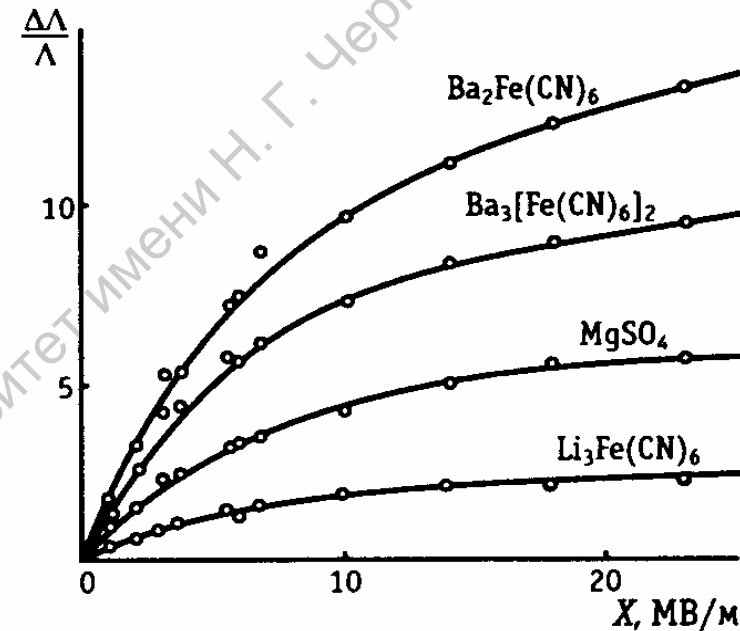


Рис. 4.10. Эффект Вина для некоторых сильных электролитов

Эффект Дебая-Фалькенгагена – рост Λ на сверхвысоких частотах при электрических измерениях на переменном токе. *Объяснение* – ионная атмосфера перестает реагировать на электрическое поле при его колебаниях высокой частоты, в результате исчезает релаксационное торможение.

Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах

Ион водорода в водных растворах существует в виде иона гидроксония H_3O^+ , который дополнительно гидратируется 3 – 4 молекулами воды с образованием, например, комплекса H_9O_4^+ . Подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах многократно превышает подвижность всех остальных ионов.

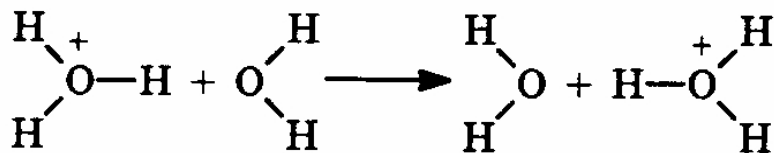
Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$				
	0 °С	18 °С	25 °С	45 °С	100 °С
H^+	225	315	349,8	441,4	630
OH^-	105	171	198,3	—	450

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$				
	0 °С	18 °С	25 °С	45 °С	100 °С
Li^+	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na^+	26,5	42,8	50,1	73,7	145

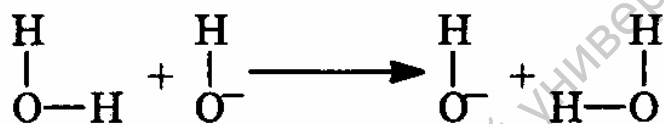
Ещё более высока подвижность ионов водорода во льду: примерно в 100 раз больше, чем в воде при той же температуре.

Подвижность других катионов во льду в 10^8 раз меньше, чем H^+ .

Объяснение сверхподвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах – эстафетный механизм, непосредственный перескок протона от комплекса гидроксония к соседней молекуле воды (квантово-механическое протонное туннелирование)



или от молекулы воды на ион гидроксила



Благодаря этому «чемпионами» удельной электропроводности являются растворы сильных кислот ($t_{\text{H}^+} \rightarrow 1$) и щелочей ($t_{\text{OH}^-} \rightarrow 1$).

