

## ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Одним з найважливіших розділів фізичної хімії є електрохімія. Електрохімія вивчає взаємне перетворення хімічної й електричної форм енергії, системи, в яких це перетворення відбувається, а також усі гетерогенні явища й процеси, рівновага й швидкість яких визначається стрибком потенціалу між суміжними фазами і які пов'язані з перенесенням зарядів через межі фаз у вигляді розчленованих актів окислення і відновлення.

Предмет електрохімії найчастіше розподіляють на

- процеси в електролізерах, які перебігають при протіканні струму від зовнішнього джерела и
- процеси самочинних перетворень речовин, в результаті яких виникає електричний струм.

Але є й інше розподілення електрохімії на **іоніку** (вивчення процесів, які перебігають у фазах, що проводять, та структури цих фаз) і **електродіку** (процеси і явища на границі фаз електрод-електроліті побудова цих границь). Будемо намагатись охопити усі ці розділи, щоб дати уявлення про багатогранність електрохімії і її велику значущість у теоретичному і практичному аспектах нашого повсякдення. Наше ознайомлення з цією наукою побудуємо таким чином. Спочатку розглянемо рівноважні і нерівноважні явища у розчинах електролітів (іоніка). Потім деякий час присвятимо ознайомленню з електродною рівновагою та природою виникнення електродних потенціалів (електродика). Насамкінець ознайомимось з нерівноважними електродними процесами, де зупинимось на хімічній дії електричного струму та кінетиці електродних процесів (іоніка+електродика+практичне застосування електрохімічних явищ). Отож рушаємо.

## РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Першу кількісну теорію розчинів електролітів висунув Сванте Арреніус у 1883 – 1887 роках. Дальший розвиток ця теорія дістала в працях В. Оствальда, П.І. Вальдена, Л.В. Писаржевського та ін. Ця теорія ґрунтується на трьох постулатах:

1) Деякі речовини, що називаються електролітами, мають здатність при розчиненні у відповідних розчинниках розпадатися на протилежно заряджені частинки – **іони**. Розпад електролітів на іони було названо процесом **електролітичної дисоціації**, а теорія Арреніуса звідси називається **теорією електролітичної дисоціації**.

Кількість іонів  $\nu$ , утворених у результаті дисоціації однієї молекули електроліту, залежить від його природи. Розрізняють бінарні (два іони), тернарні (три іони) і квартернарні (чотири іони) електроліти.

2) Електроліти при розчиненні розпадаються на іони не повністю. Молекулам, що розпалися в стані рівноваги на іони, відповідає **ступінь електролітичної дисоціації**, який позначається через  $\alpha$ . Ступінь електролітичної дисоціації дорівнює відношенню кількості молекул, що розпалися на іони,  $n$  до загальної кількості розчинених молекул  $N$ :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (1)$$

Ступінь електролітичної дисоціації (при сталих температурі і тиску) залежить від природи цієї речовини і від її концентрації. Якщо при розчиненні речовина не дисоціює, вона не є електролітом. Якщо ступінь  $\alpha$  наближається до одиниці, сполука є сильним електролітом.

Другою кількісною характеристикою є **константа дисоціації електроліту**  $K$ . Нехай маємо електроліт концентрації  $c$ , який дисоціює за реакцією



Якщо концентрація недисоційованих молекул  $c_a$ , концентрація катіонів  $c_+$ , аніонів  $c_-$ , тоді

$$K = \frac{c_+ c_-}{c_a}. \quad (3)$$

Якщо ступінь дисоціації дорівнює  $\alpha$ , то

$$c_+ = c_- = \alpha c; \quad c_a = (1 - \alpha)c; \quad K = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}. \quad (4)$$

Константа дисоціації, на відміну від ступеня дисоціації, не повинна залежати від концентрації й визначається насамперед природою електроліту.

3) Сил взаємодії між іонами немає, і розчини електролітів поведуться подібно до ідеальних газових систем. Це положення прямо не висловлювалося, але воно лежить в основі всіх кількісних співвідношень.

Найбільш наглядний приклад застосування теорії електролітичної дисоціації – уявленні про **електролітичну дисоціацію води**. Дисоціація води відбувається за схемою



Константу дисоціації можна подати як

$$K = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}}. \quad (6)$$

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

$$K c_{H_2O} = c_{H^+} c_{OH^-} = K_w. \quad (7)$$

Рівняння (7) називається іонним добутком води. При  $25^{\circ}\text{C}$   $K_w = 10^{-14}$ , отже,  $c_{H^+} c_{OH^-} = 10^{-14}$ . За теорією електролітичної дисоціації, носіями кислотних властивостей є іони водню, а носіями основних – іони гідроксилу. Розчин буде нейтральним, якщо  $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_w}$ , тому в нейтральному розчині  $c_{H^+} = 10^{-7}$  моль / л і  $c_{OH^-} = 10^{-7}$  моль / л. Якщо замість концентрації використовувати водневий показник  $pH$ , введений Зоренсом (1909) і який знаходиться як  $pH = -\lg c_{H^+}$ , то нейтральному розчину відповідає  $pH = 7$ . При  $pH < 7$  розчин кислий, при  $pH > 7$  розчин лужний.

З переходом від ідеальних до реальних систем форма рівнянь, що описують їхній стан, зберігається незмінною, але параметрам, які визначають склад системи, приписується інший зміст. Поправки на відхилення реальних систем від ідеальних вносяться безпосередньо у величини, що характеризують склад системи і визначають її властивості. Так, замість рівняння (6), яке описує дисоціацію води в ідеальних умовах, використовують рівняння

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (8)$$

У цьому рівнянні замість концентрацій використовують **активності**, які забезпечують сталі константи дисоціації. Активність окремих заряджених частинок, у тому числі іонів, на які розпадається електроліт, у загальному випадку експериментально визначити не можна; її можна оцінити наближено лише в області дуже розведених розчинів. Справді, через умову електронейтральності розчину зміна вмісту іонів даного виду в скільки-небудь помітних межах без одночасної й еквівалентної зміни вмісту іонів протилежного знаку неможлива. Визначаються так звані середні активності іонів  $a_{\pm}$ . Знаходяться середні активності наступним чином. Припускаємо, що електроліт розпадається при дисоціації на  $\nu_+$  позитивних і  $\nu_-$  негативних іонів, що перебувають у рівновазі один з одним. Нехай електроліт характеризується якимось хімічним потенціалом  $\mu_e$  і якоюсь активністю  $a_e$ . Тоді можна записати класичне рівняння:

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln a_e \quad (9)$$

Оскільки електроліт складається з частинок двох типів, хімічний потенціал має наступний вигляд:

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (10)$$

Стандартний потенціал електроліту і хімічні потенціали частинок кожного типу можна записати аналогічно (9):

$$\mu_e^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0; \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+; \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (11)$$

Перепишемо рівняння (9) з урахуванням отриманих рівнянь (10) та (11):

$$\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln a_e = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_- \quad (12)$$

Спрошуємо рівняння (12):

$$\ln a_e = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- \quad (13)$$

З рівняння (13) отримуємо:

$$a_e = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} \quad (14)$$

якщо  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . Рівняння (14) визначає поняття активності електроліту і **середньої активності його іонів**. Очевидно, середня активність іонів електроліту є середнім

геометричним з активностей окремих іонів. Аналогічно можна визначити середні концентрації

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (15)$$

Реальні системи відрізняються від ідеальних насамперед тим, що в них виявляються сили взаємодії між частинками. Активності частинок відображають цю взаємодію і можуть бути подані у вигляді добутку концентрації на деякий множник  $f_i$  - так званий коефіцієнт активності:

$$a_i = c_i f_i \quad (16)$$

Цей коефіцієнт включає поправку на міжчастинкову взаємодію. Середній коефіцієнт активності можна знайти аналогічно до рівняння (14) або (15)

$$f_{\pm} = (f_+^{v_+} f_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (17)$$

Треба мати на увазі, що найбільш коректно водневий показник для реальних систем має бути записаний у такому вигляді:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (18)$$

Коефіцієнти активності можна знайти, порівнюючи аналітичні концентрації з тими величинами, які треба підставляти в рівняння для розчинів електролітів, щоб рівняння відповідало досліду. Треба мати на увазі, що коефіцієнти активності характеризують сили взаємодії в умовах рівноваги. В усіх електролітах коефіцієнти активності для нескінченно розведених розчинів дорівнюють одиниці. Із збільшенням концентрації коефіцієнт активності поступово зменшується і при певному її значенні, що залежить від природи електроліту й від температури розчину, стає мінімальним. Далше зростання веде до підвищення коефіцієнта активності, і в дуже концентрованих розчинах він може бути більшим від одиниці. Вивчення залежності коефіцієнтів активності від складу розчину привело Льюїса до встановлення ряду важливих емпіричних закономірностей і правил. Виявилось, що середні коефіцієнти активності для дуже розведених розчинів залежать від загальної концентрації всіх присутніх електролітів і зарядів їхніх іонів, але не від природи електролітів. У зв'язку з цим Льюїс і Рендалл увели поняття іонної сили розчинів  $J$ , що визначається як півсума добутків концентрацій іонів на квадрати їхніх зарядів ( $z_i^2$ ):

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (19)$$

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

$$\lg f_{\pm} = -h\sqrt{J} . \quad (20)$$

З підвищенням концентрації ця залежність порушується.

### НЕРІВНОВАЖНІ ЯВИЩА У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Залежно від природи струмопровідних частинок і від їхньої електропровідності всі речовини можна умовно поділити на п'ять груп.

1. Непровідні тіла, або ізолятори (питомий опір більше  $10^6$  Ом·м).
2. Провідники першого роду. Це переважно метали і вуглецеві матеріали (питомий опір  $10^{-8} \div 10^{-5}$  Ом·м). Проходження струму забезпечується електронами.
3. Напівпровідники – в яких струм переносять електрони і дірки (питомий опір  $10^{-7} \div 10^3$  Ом·м).
4. Провідники другого роду, або іонні провідники, в яких струм переноситься іонами. До них належать багато твердих солей ( $10 \div 10^6$ ), іонні розплави ( $10^{-3} \div 10^{-1}$ ) і розчини електролітів ( $10^{-2} \div 10^4$ ).
5. Мішані провідники – тіла, які поєднують електронні та іонну провідності, наприклад, деякі тверді солі.

Будемо розглядати переважно іонні провідники. Якщо до іонного провідника прикласти напругу, будемо спостерігати певний потік іонів ( $p_i$ ), тобто число іонів, які проходять через одиничний переріз розчину за одиницю часу. Цей потік визначається як

$$p_i = c_i v - D_i \text{grad} c_i - z_i u_i c_i F \text{grad} \psi , \quad (21)$$

де  $v$  - швидкість потоку розчину внаслідок конвекції. Перший доданок відображує внесок конвективного потоку  $i$  - х іонів з концентрацією  $c_i$ . Другий доданок – це внесок у потік молекулярної дифузії, третій доданок – внесок міграції іонів. У реальних умовах всі три ефекти найчастіше виявляються одночасно, накладаючись один на одного. В граничному випадку виявляється лише один з них. Так, у нерухомому електроліті при однорідності складу двома першими доданками в рівнянні (21) можна знехтувати і зважати тільки на міграцію:

$$p_i = -z_i u_i c_i F \text{grad} \psi . \quad (22)$$

У цьому рівнянні  $\text{grad} \psi$  - це напруженість електричного поля;  $F$  – стала Фарадея;  $z_i$  - заряд іону  $i$  – го сорту;  $u_i$  - рухливість іонів  $i$  – го сорту.

Міграційний член – це особливість електрохімічних систем, які містять компоненти, що несуть заряд. Рухливість – це середня швидкість компонента у розчині при дії на нього сили в 1 Н/моль незалежно від походження цієї сили. Ця швидкість отримується завдяки множенню заряду одного моля іонів компонента ( $z_i F$ ) на електричне поле ( $\text{grad} \psi$ ). Якщо помножити рухливість на електричне поле і на заряд одного моля іонів компонента, отримаємо швидкість міграції. Нарешті, множення швидкості міграції на концентрацію дає повний внесок у потік міграції.

В теорії електрохімічних процесів і в електрохімічних виробництвах широко використовується кінетичний параметр **густина струму**. Густина струму ( $j$ ) – це сила

струму, віднесена до одиниці поверхні перерізу системи. Цей параметр можна виразити як алгебраїчну суму добутків потоків на заряди іонів:

$$j = F \sum z_i p_i. \quad (23)$$

Якщо підставити у рівняння (23) вираз для потоку міграції (22), отримаємо:

$$j = F^2 \text{grad} \psi \sum z_i^2 u_i c_i. \quad (24)$$

Можна дещо перетворити класичний вираз закону Ома:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (25)$$

де  $R$  – опір;  $\rho$  – питомий опір;  $l$  – довжина провідника;  $S$  – поверхня перерізу провідника. Помножимо ліву і праву частини рівняння (25) на струм і отримаємо:

$$IR = \frac{I}{\aleph} \times \frac{l}{S} \quad \Rightarrow \quad \frac{U}{l} = \frac{1}{\aleph} j \quad \Rightarrow \quad \text{grad} \psi = \frac{1}{\aleph} \times j. \quad (26)$$

За умови, що напрям струму протилежний до напрямку зростання градієнту, з виразу (26) маємо

$$j = -\aleph \text{grad} \psi. \quad (27)$$

Зіставлення з рівнянням (24) дає співвідношення для визначення питомої провідності ( $\aleph$ )

$$\aleph = F^2 \sum z_i^2 u_i c_i. \quad (28)$$

В електрохімії використовують поняття рухливості як середньої швидкості носіїв заряду при напруженості поля 1В/м ( $\bar{u}_i$ ). Щоб пов'язати цей параметр з класичною рухливістю, треба знайти здобуток від множення сукупного заряду одного моля носіїв заряду на класичну рухливість:

$$\bar{u}_i = z_i F u_i. \quad (29)$$

З урахуванням цього рівняння (28) можна переписати

$$\aleph = F \sum z_i \bar{u}_i c_i. \quad (30)$$

Для бінарного електроліту із зарядами іонів  $z_+$  і  $z_-$  ( $z_+ = |z_-| = z$ ) замість (30) можна записати

$$\aleph = zF(\bar{u}_+ c_+ + \bar{u}_- c_-), \quad (31)$$

або, з урахуванням умови електронейтральності й повної дисоціації молекул електроліту

$$\mathfrak{K} = zFc(\bar{u}_+ + \bar{u}_-). \quad (32)$$

Для слабких електролітів потрібно враховувати ступінь електролітичної дисоціації і замість (32) писати

$$\mathfrak{K} = \alpha zFc(\bar{u}_+ + \bar{u}_-). \quad (33)$$

У літературі з електрохімії широко використовується молярна (еквівалентна) електропровідність ( $\lambda$ ), зв'язана з питомою електропровідністю співвідношенням

$$\mathfrak{K} = \lambda c. \quad (34)$$

З урахуванням (34) рівняння (32) і (33) можна переписати

$$\lambda = zF(\bar{u}_+ + \bar{u}_-) \quad (35)$$

$$\lambda = \alpha zF(\bar{u}_+ + \bar{u}_-). \quad (36)$$

Для нескінченно великих розведень (при нульовій концентрації) останні рівняння приводять до співвідношення

$$\lambda_0 = z_+ F\bar{u}_+^0 + z_- F\bar{u}_-^0. \quad (37)$$

Рухливість пов'язана з еквівалентною електропровідністю співвідношенням

$$\lambda_i = F\bar{u}_i. \quad (38)$$

Тоді із рівняння (37) маємо

$$\lambda_0 = z_+ \lambda_+^0 + z_- \lambda_-^0. \quad (39)$$

З рівняння (39) випливає, що в цих умовах іони в розчинах переміщуються незалежно один від одного (**закон Кольрауша**).

Електропровідність електроліту можна виразити через іонні електропровідності

$$\mathfrak{K} = zc(\lambda_+ + \lambda_-). \quad (40)$$

Для слабо дисоційованих електролітів кінцевої концентрації замість (39) і (40) треба писати

$$\lambda = \alpha z(\lambda_+ + \lambda_-); \quad (41)$$

$$\mathfrak{K} = \alpha zc(\lambda_+ + \lambda_-). \quad (42)$$

Коли в розчині є більше ніж два види іонів, питома електропровідність визначається рівнянням

$$\mathfrak{K} = \sum c_i |z_i| \lambda_i, \quad (43)$$

а еквівалентна електропровідність – рівнянням

$$\lambda = \frac{1}{c} \sum c_i |z_i| \lambda_i. \quad (44)$$