

# **Теорія електропровідності Дебая – Онзагера**

# Передумови

- Перше пояснення відхилень експериментальної від теоретичної концентраційної залежності електропровідності було запропоновано ще в теорії дисоціації Арреніуса:

$$\chi = \lambda^{\infty} \cdot C \cdot \alpha$$

і пов'язано з уявленням про неповну дисоціацію розчиненої речовини ( $\alpha < 1$ ). Проте наведене співвідношення справедливе тільки в дуже розведених розчинах (ним і користуються при визначенні ступеню дисоціації).

У більш концентрованих розчинах рівняння не тільки не точне, але й невірне. Дійсно, якщо перетворити рівняння для  $K_D$  за умов  $\alpha \rightarrow 1$ , то

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad \text{при } \alpha \rightarrow 1 \quad \text{отримаємо } K_D \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \alpha C$$

# Теорія електропровідності Дебая – Онзагера.



- Ґрунтується уявленнях про будову електролітів (теорія Дебая - Гюккеля), причиною відхилень дослідних даних від співвідношення  $\chi = \lambda \cdot C$  є електростатична взаємодія між зарядженими іонами.
- Формальним результатом теорії електропровідності Дебая-Онзагера є рівняння

$$\lambda_C = \lambda^\infty \cdot \alpha \cdot f_\Lambda$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації,  $f_\lambda < 1$  – коефіцієнт електропровідності, за змістом схожий з коефіцієнтом активності, є поправкою до рівняння електропровідності ідеального електроліту. Для слабких електролітів  $\alpha < 1$ ,  $f_\lambda \rightarrow 1$ , тобто маємо варіант, коли діє співвідношення Арреніуса. У сильних електролітах  $\alpha \approx 1$ , і електропровідність відповідає співвідношенню Дебая – Онзагера.



# Вплив будови електролітів на електропровідність

**1-Електрофоретичний ефект гальмування:** кожний іон рухається в напрямі, протилежному руху своєї іонної атмосфери, і на цей рух діє **механічний опір** середовища. Ефект має дві складові: механічне гальмування нерухомого середовища, і додаткове гальмування за рахунок зустрічного руху середовища.

**2- Ефект релаксації.** Під час руху в електричному полі іонна атмосфера безперервно перебудовується і оновлюється з деякою кінцевою швидкістю, тобто утворюється із запізненням по відношенню до центрального іона. В результаті його положення під час руху зміщене щодо центру іонної атмосфери з протилежним зарядом. Таким чином виникає **електростатичний опір** руху центрального іона. Кількісна характеристика цього механізму - **час релаксації (або утворення) іонної атмосфери:**

$$\tau_{PEJ} = \frac{k_{TP} \cdot r_A^2}{kT}$$

де  $k_{TP}$  – коефіцієнт тертя,  $r_A$  – радіус іонної атмосфери. Для 1-1 електроліту матимемо  $\tau_{TP} \approx 10^{-10}/C$  секунд.

# Вплив будови електролітів на електропровідність: рівняння Онзагера

- Перше наближення теорії Дебая-Онзагера відповідає умовам першого наближення теорії Дебая-Гюккеля ( $C \leq 10^{-3}$  М), враховує сумарну дію електрофоретичного і релаксаційного ефектів і має вигляд

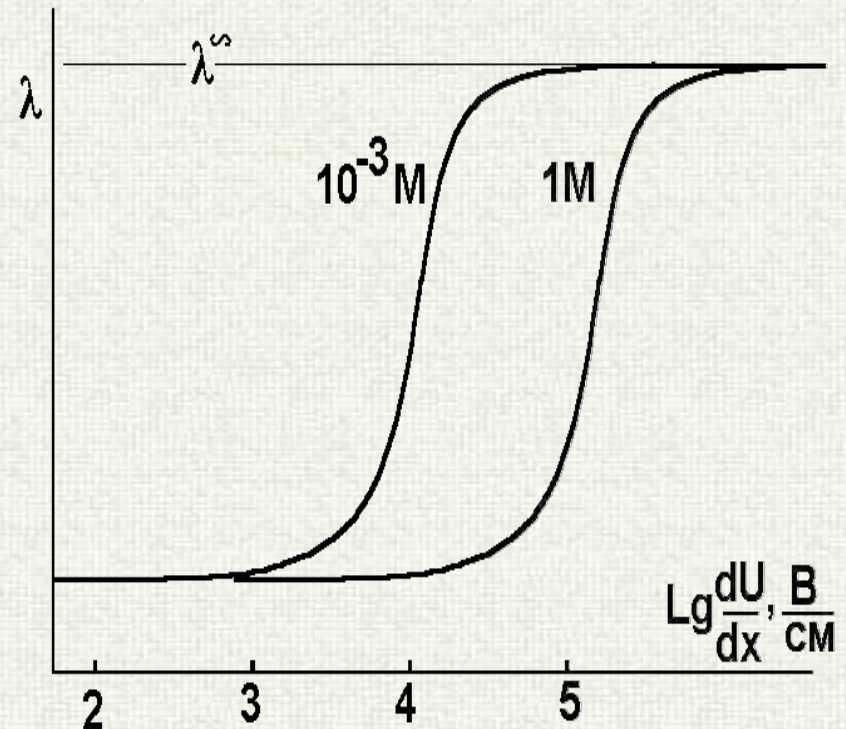
$$\lambda = \lambda_{\infty} - \lambda_{\infty} \cdot a \cdot \sqrt{C} - b \cdot \sqrt{C}$$

де  $a$ ,  $b$  – складні вирази з констант ( $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $e$ ,  $v_1^0$ ,  $v_2^0$ ),  $T$ .  
Для електроліту 1-1 при 25°C  $a \approx 0.224$ ,  $b \approx 50.5$ .

З рівняння видно, що **еквівалентна електропровідність в області першого наближення лінійно залежить від кореня квадратного з концентрації, тобто відповідає експериментальним даним Кольрауша**

# Аномалія електропровідності. Ефект Віна

- У 1928 р. Віном було виявлено аномалію електропровідності  $\lambda$  при коротких, але потужних імпульсах струму (великі струми і напруга). При досягненні **певної напруженості поля виникає стрибок електропровідності**. Критична напруженість поля, при якій виникає стрибок, тим більша, чим вище концентрація електроліту.
- При великій напруженості поля  $dU/dx$  ( $10^4$ - $10^6$  В/см) іон рухається так швидко, що іонна атмосфера через повільність утворення не встигає сформуватися навколо нього. Тоді ефект релаксації зникає повністю, а з електрофоретичного ефекту зникає гальмування, зв'язане із зустрічним рухом іонної атмосфери.

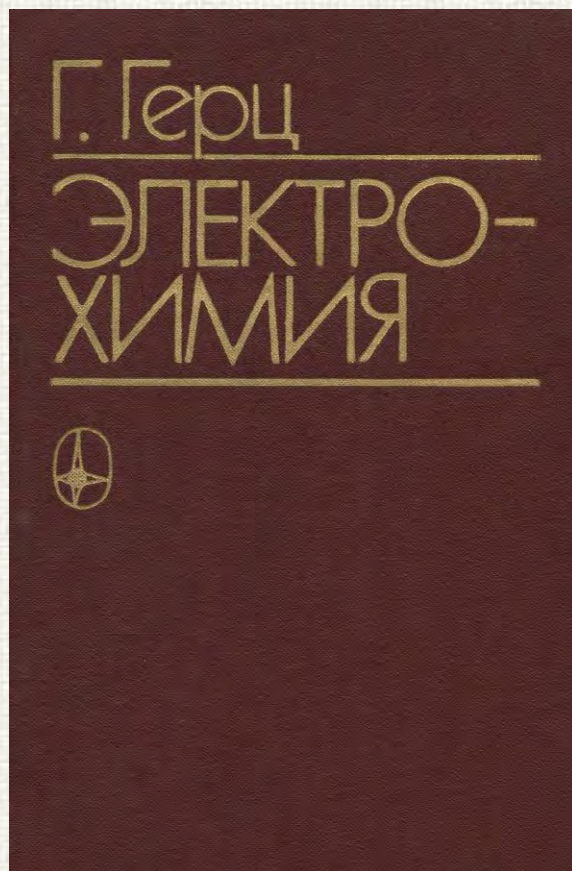
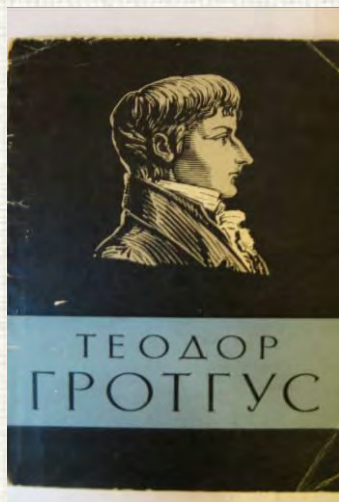


Залежність еквівалентної  
електропровідності  
від напруженості електричного поля

# Аномалія електропровідності. Ефект Дебая-Фалькенгагена

- Ефект був передбачений теоретично, а потім виявлений дослідно. Ефект полягає в тому, що **еквівалентна електропровідність електроліту, виміряна на змінному струмі, стрибкоподібно зростає при досягненні певної частоти.**
- Механізм ефекту фактично аналогічний попередньому. При критичній частоті  $f_{KP}$  за половину періоду змінного струму  $\tau_{KP} = 1/2 f_{KP}$  іон проходить шлях  $v_{KP} \cdot \tau$ . Чим вище частота (тобто менший напівперіод), тим менший шлях проходить іон за напівперіод. Якщо частота коливань напруги перевищує критичну  $f_{KP}$ , іон проходить за напівперіод шлях, менший від радіусу іонної атмосфери, тобто коливається усередині неї. Сама іонна атмосфера при цьому не руйнується і не перебудовується. Тому електрофоретичне (механічне) гальмування залишається незмінним, а релаксація (електростатичне гальмування) – зникає.

# Теорія електропровідності : сучасний стан.





# **ДИФУЗІЯ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

# Зміст

- 1. Дифузія в розчинах електролітів.**
- 2. Стаціонарні умови. Перший закон Фіка**
- 3. Нестационарна дифузія. Другий закон Фіка**
- 4. Дифузійний потенціал.**
- 5. Співвідношення Нернста-Ейнштейна**
- 6. Формула Планка-Гендерсона**
- 7. Елімінування дифузійного потенціалу.**

# Закони Фіка



**Фік Адольф**  
**(1829-1901)**

Немецький вчений- фізіолог. Вивчав фізику і математику в Марбурзькому університеті, потім медицину. З 1852 по 1868 р. – асистент, надалі професор анатомії та фізіології в Цюріху (Швейцарія), після цього 31 рік керував кафедрою фізіології у Вюрцбургу (Германія). Відомий в історії кардіології, автор першої монографії «Медицинська фізика», в якій розглядались питання біофізики – гідродинаміка циркуляції крові, теплові процеси в організмі людини, фізіологія і механіка стискання м'язів і т.і. В 1855 р. Надрукував статті з математичної теорії дифузії, в яких вперше наведені рівняння стаціонарної і нестаціонарної дифузії (**1-е і 2-е рівняння Фіка**), які стали класичними

# Дифузія в розчинах електролітів.

## Стаціонарні умови

**Дифузія** – перенесення іонів або молекул під дією градієнта концентрації. Швидкість дифузії (**густина дифузійного потоку**, [моль/(с·см<sup>2</sup>)] визначається **рівнянням стаціонарної дифузії (рівнянням 1-го закону Фіка)**

$$g = -D \frac{dC}{dx}$$

- де  $D$  [см<sup>2</sup>/с] – коефіцієнт дифузії, який дорівнює густині дифузійного потоку речовини при одиничному градієнті концентрації,  $dC/dx = 1$  моль/см<sup>4</sup>. Негативний знак потоку означає, що він завжди направлений проти градієнта, тобто у бік меншої концентрації.

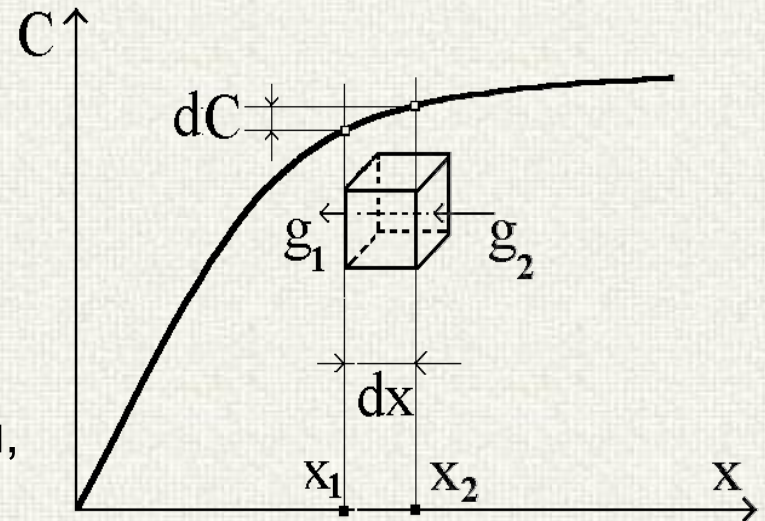
Дифузія є частковим наслідком другого закону термодинаміки («у замкненій системі самодовільні процеси йдуть у напрямку зменшення вільної енергії системи»). Джерело потенційної енергії, що викликає дифузію, – неоднорідний розподіл речовини, тобто градієнт концентрації  $dC/dx$ , який відіграє роль «сили», що викликає рух частинок. Дифузія - самодовільний процес вирівнювання концентрацій в замкненому об'ємі. Концентраційні неоднорідності в хімічних системах виникають як наслідок протікання процесів утворення або витрачання речовин в електродних реакціях.

# Нестаціонарна дифузія

**Нестаціонарна дифузія** виникає в умовах, коли концентрація речовини нелінійно розподілена в об'ємі. Термін «нестаціонарна дифузія» означає, що дифузійні потоки і концентраційний профіль  $C(x)$  безперервно **змінюються з часом**.

Розглянемо деяку область розчину з концентрацією, що нелінійно змінюється, уздовж однієї координати ( $x$ ). Для кубу з ребром  $dx$  вирази для дифузійних потоків через ліву і праву межі запишемо як:

$$g_1 = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_1 \quad g_2 = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_2$$



До рівняння нестаціонарної дифузії

# Нестаціонарна дифузія: 2-ий закон Фіка

Різниця між цими потоками, якщо її розділити на  $dx$ , є швидкістю накопичення або витрачання речовини в кубіку:

$$\frac{1}{dx}(g_2 - g_1) = \frac{\Delta m}{\Delta \tau \cdot (S \cdot dx)} \rightarrow \frac{\partial C}{\partial \tau}$$

де  $S=(dx)^2$  – площа перетину кубика уздовж потоку,  $S \cdot dx=dx^3$  – його об'єм. Цю ж різницю можна надати через дифузійні потоки

$$\frac{1}{dx}(g_2 - g_1) = \frac{1}{dx} \left[ -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_2 + D \left( \frac{dC}{dx} \right)_1 \right] = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Порівнюючи два останні вирази, отримаємо одновимірне **рівняння нестаціонарної дифузії (або рівняння 2-го закону Фіка)** :

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

# Аналіз рівняння другого закону Фіка

**Визначення:** Швидкість зміни концентрації в деякій точці  $x$  даної області пропорційна ступеню кривизни концентраційного профілю  $C(x)$ , який надано другою похідною  $d^2c/dx^2$  в цій точці.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Дійсно, якщо кривизна нульова (тобто концентраційна залежність  $C(x)$  має вигляд прямої лінії,  $dC/dx = \text{const}$ , а  $d^2C/dx^2 = 0$ ), дифузійні потоки  $g_1$  і  $g_2$  рівні між собою, і концентрація в кубіку не змінюється з часом, що є ознакою стаціонарності процесу.

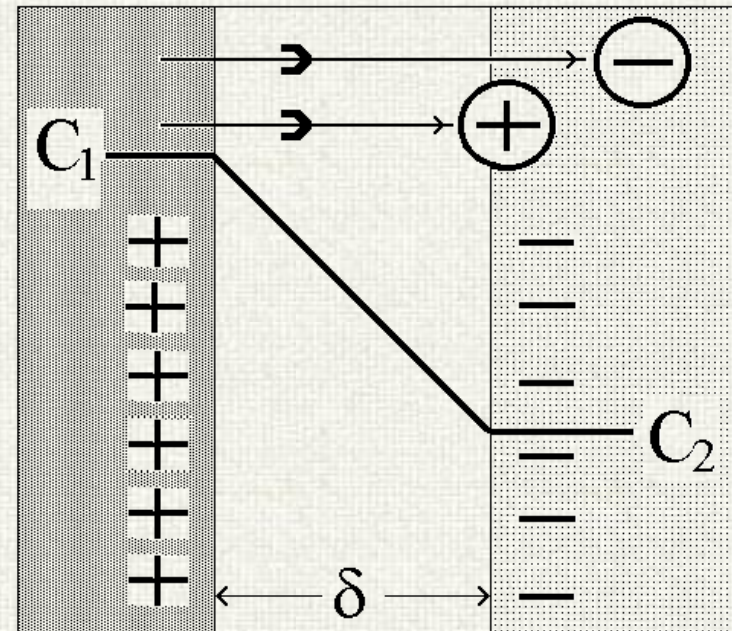
# Дифузія в розчинах електролітів.

■ Дифузія іонів в електролітах складніша, ніж дифузія нейтральних молекул, оскільки заряджені іони взаємодіють між собою електростатично і це впливає на швидкість дифузії.

На межі двох розчинів, що містять один і той же повністю дисоційований електроліт з різними концентраціями,  $C_1 > C_2$  виникає шар товщиною  $\delta$ ,

в якому формується градієнт концентрації  $(C_1 - C_2)/\delta$ .

У відповідності з першим законом Фіка обидва типи іонів повинні рухатись з різними швидкостями, оскільки у них різні фізичні рухливості і коефіцієнти дифузії.



*Дифузійний перенос іонів через межу між розчинами бінарного електроліту з різними концентраціями. Довжина стрілок пропорційна швидкості руху іонів.*



# Дифузійний потенціал : визначення

- *Наприклад*, якщо аніон має вищу рухливість, то після утворення контакту права сторона межі набуде надлишкового негативного заряду, а ліва – позитивного і на межі виникає стрибок потенціалу. Всередині шару  $\delta$  електричне поле  $dE/dx$  надалі гальмуватиме «швидкі» негативні іони і прискорить «повільні» позитивні. Цей стрибок потенціалу носить назву «**дифузійний потенціал**», значення якого встановлюється таким, щоб швидкості обох видів іонів вирівнювались.
- Таким чином, **дифузійний потенціал запобігає порушенню електронейтральності** і забезпечує перенесення через межу двох розчинів однакової кількості зарядів обох знаків, не дивлячись на різні рухливості іонів.

# Співвідношення Нернста-Ейнштейна

- Для кожного виду іонів коефіцієнт дифузії  $D$  і рухливість  $v^0$  зв'язані між собою **співвідношенням Нернста-Ейнштейна**

$$D = v^0 \left( \frac{RT}{zF} \right)$$

З урахуванням виразу для електрохімічної рухливості іона (еквівалентної електропровідності)

$$\lambda^0 = v^0 \cdot F$$

всі три характерні транспортні константи іонів  $D$ ,  $\lambda^0$  і  $v^0$  однозначно пов'язані між собою

# Дифузійний потенціал.

- В процесі дифузії на іони діють дві сили – градієнт концентрації і градієнт напруженості електричного поля усередині перехідного шару з дифузійним стрибком потенціалу. Для бінарного електроліту з урахуванням  $v^+ = v^-$  (при наявності дифузійного потенціалу), отримаємо вирази, що складуть систему рівнянь:

$$v_+ = -v_+^0 \cdot \frac{RT}{z_+ F} \cdot \frac{1}{C_+} \cdot \frac{dC_+}{dx} - v_+^0 \cdot \frac{dE}{dx} \quad v_- = -v_-^0 \cdot \frac{RT}{z_- F} \cdot \frac{1}{C_-} \cdot \frac{dC_-}{dx} + v_-^0 \cdot \frac{dE}{dx}$$

Розв'язання надає вирази для ефективного **коефіцієнту дифузії електроліту  $D_{eff}$**  і **дифузійного потенціалу  $E_D$**

$$D_{eff} = \frac{(z_+ + z_-) \cdot D_+ \cdot D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-} \quad E_D = \frac{z_+ D_+ - z_- D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) = (t_+ - t_-) \cdot \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right)$$

Останній вираз – **формула Планка-Гендерсона** для дифузійного потенціалу на межі розчинів однієї речовини з двома різними концентраціями.

# Дифузійний потенціал: аналіз формули Планка - Гендерсона

- При однакових значеннях чисел переносу обох іонів  $t^+ = t^-$  (або коефіцієнтів дифузії  $D^+ = D^-$ , або електропровідностей  $\lambda^0_+ = \lambda^0_-$ ) **дифузійний потенціал не виникає**. Приклад - електроліт KCl.
- Знак дифузійного потенціалу (тобто розташування знаків заряду обкладинок подвійного електричного шару) залежить від чисел перенесення катіона і аніона (точніше, від знаку їх різниці).
- Максимальний дифузійний потенціал має місце в електролітах з числами переносу іонів, які значно різняться між собою, тобто в кислотах і лугах, мінімальний дифузійний потенціал – в солях.
- Найбільший  $E_D$  виникає на спеціальних іонообмінних мембранах, в яких число переносу одного іона близьке до одиниці, протилежного – до нуля. Такий потенціал називають «**потенціал Доннана**»
- Для розрахунку  $E_D$  замість  $D$  можна застосовувати  $\lambda^0$  або  $\nu^0$ .
- Для межі двох розчинів з однаковою молярною концентрацією двох речовин, які мають один загальний іон (наприклад HCl і KCl) теорія Планка-Гендерсона дає вираз

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\lambda^0_+ + \lambda^0_-)_1}{(\lambda^0_+ + \lambda^0_-)_2}$$

# Елімінавання дифузійного потенціалу.

- При вимірюванні потенціалу електроду, що знаходиться в одному розчині (концентрація  $C_1$ ), за допомогою електроду порівняння в іншому розчині (концентрація  $C_2$ ) виникає дифузійний потенціал.
- Для його ослаблення в ланцюг включають проміжний розчин  $KCl$  зі значно більшою концентрацією  $C_3$  ( $C_3 \gg C_1, C_2$ ). Внаслідок цього замість однієї межі розділу розчину з двома концентраціями (наприклад,  $HCl\ C_1/C_2$ ) утворюються дві межі ( $HCl|KCl, C_1|C_3|C_2$ ).
- Два нових дифузійні потенціали матимуть протилежні знаки, оскільки  $HCl$  дифундує із крайніх камер в середню і в сумарну виміряну ЕРС буде включена їх різниця, і якщо вони близькі за абсолютним значенням, то ця різниця буде близька до нуля.

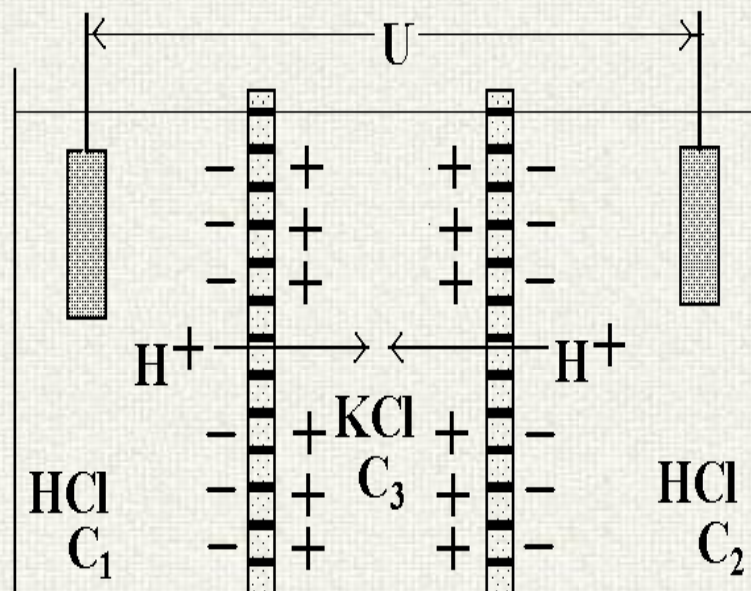


Схема нейтралізації дифузійного потенціалу при вимірюванні ЕРС