



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



Фізична хімія

Лекція 16

Дифузія в розчинах електролітів

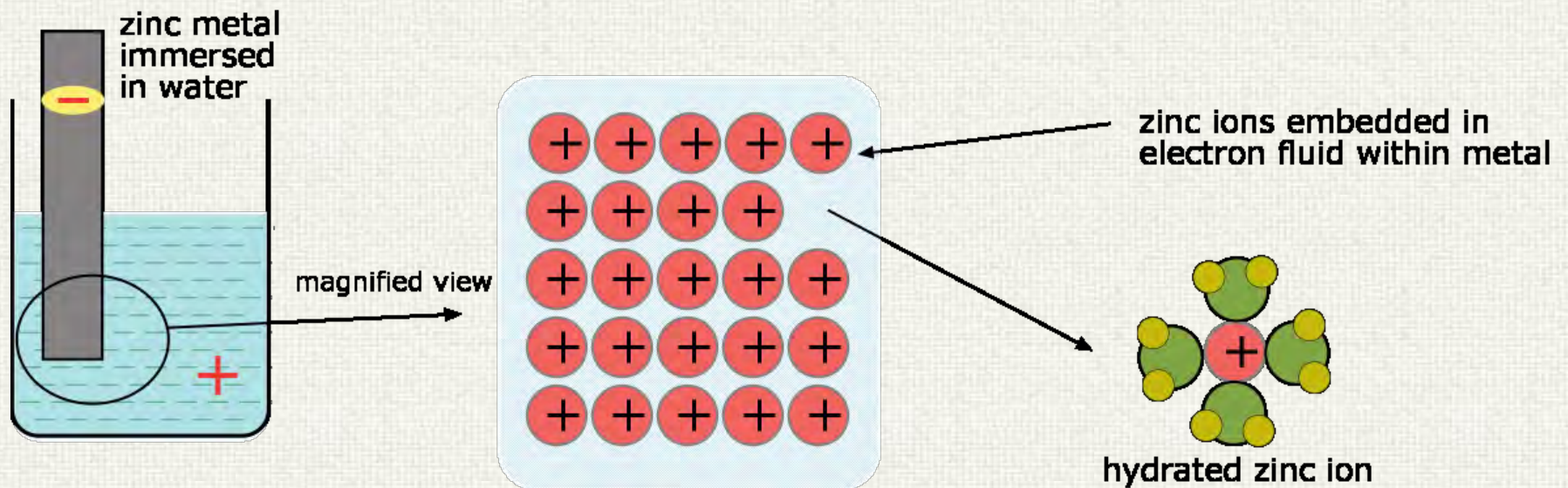
Харків 2023

Зміст

1. Подвійний електричний шар - загальні явлення.
2. Модель Гельмгольца.
3. Модель Гуї-Чапмена.
4. Модель Штерна.
5. Сучасні уявлення про будов ПЕШ
6. Дифузія в розчинах електролітів.
7. Стаціонарні умови. Перший закон Фіка
8. Нестационарна дифузія. Другий закон Фіка
9. Дифузійний потенціал.
10. Співвідношення Нернста-Ейнштейна
11. Формула Планка-Гендерсона
12. Елімінування дифузійного потенціалу.

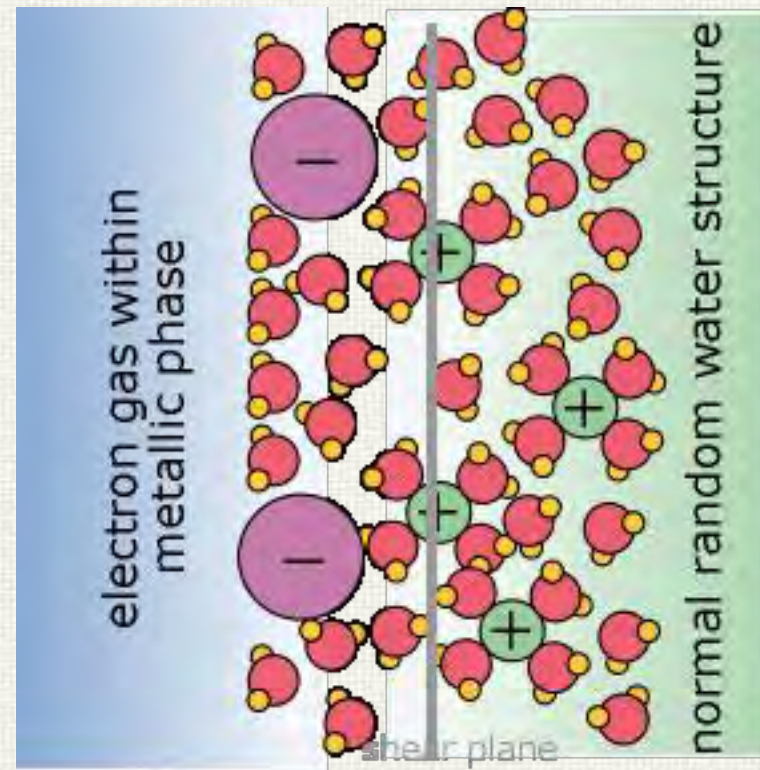
Подвійний електричний шар на межі електрод - електроліт

Будова подвійного електричного шару



Подвійний електричний шар

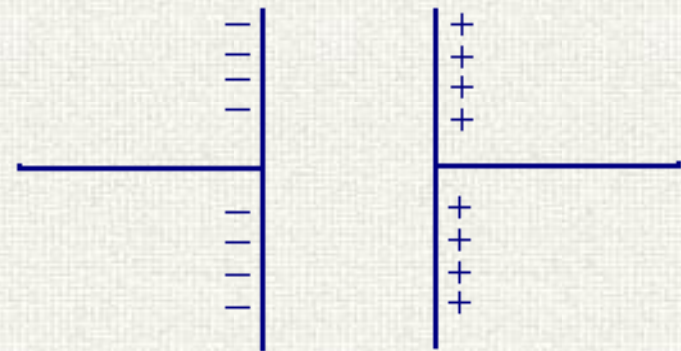
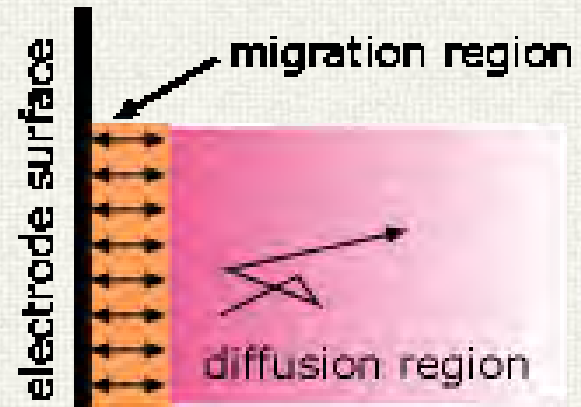
- Перехідна область між двома фазами складається з області дисбалансу зарядів – подвійного електричного шару. Він складається з внутрішнього мономолекулярного шару адсорбованої H_2O та іонів, а також зовнішньої дифузної області, яка компенсує будь-який локальний дисбаланс заряду, який поступово зливається в абсолютно випадкове розташування об'ємного розчину..



- Якщо метал занурити в чисту воду, електронна рідина всередині металу змушує полярні молекули H_2O адсорбуватися на поверхні та орієнтуватися таким чином, щоб створити дві тонкі площини позитивного та негативного заряду. Якщо вода містить розчинені іони, деякі з більших (і більш поляризованих) аніонів нещільно зв'язуються (хемосорбуються) з металом, утворюючи негативний внутрішній шар, який компенсується надлишком катіонів у зовнішньому шарі.

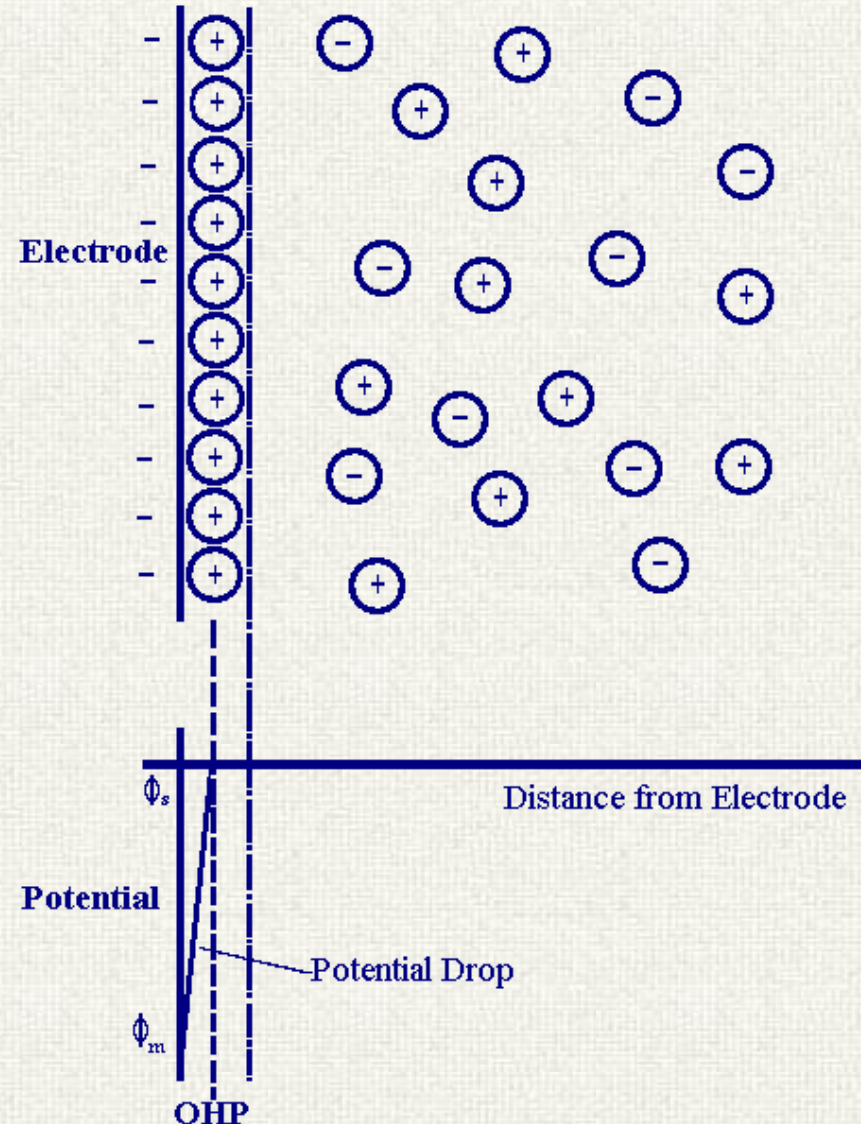
Подвійний електричний шар згідно уявленням Гельмгольца

- Передбачається, що притягнуті іони наближаються до поверхні електрода та утворюють шар, що врівноважує заряд електрода, припускається, що відстань наближення обмежена радіусом іона та єдиною сферою сольватації навколо кожного іона.
- Загальним результатом є два шари заряду (подвійний шар), що абсолютно аналогічно електричному конденсатору, який має дві пластини заряду, розділені деякою відстанню.



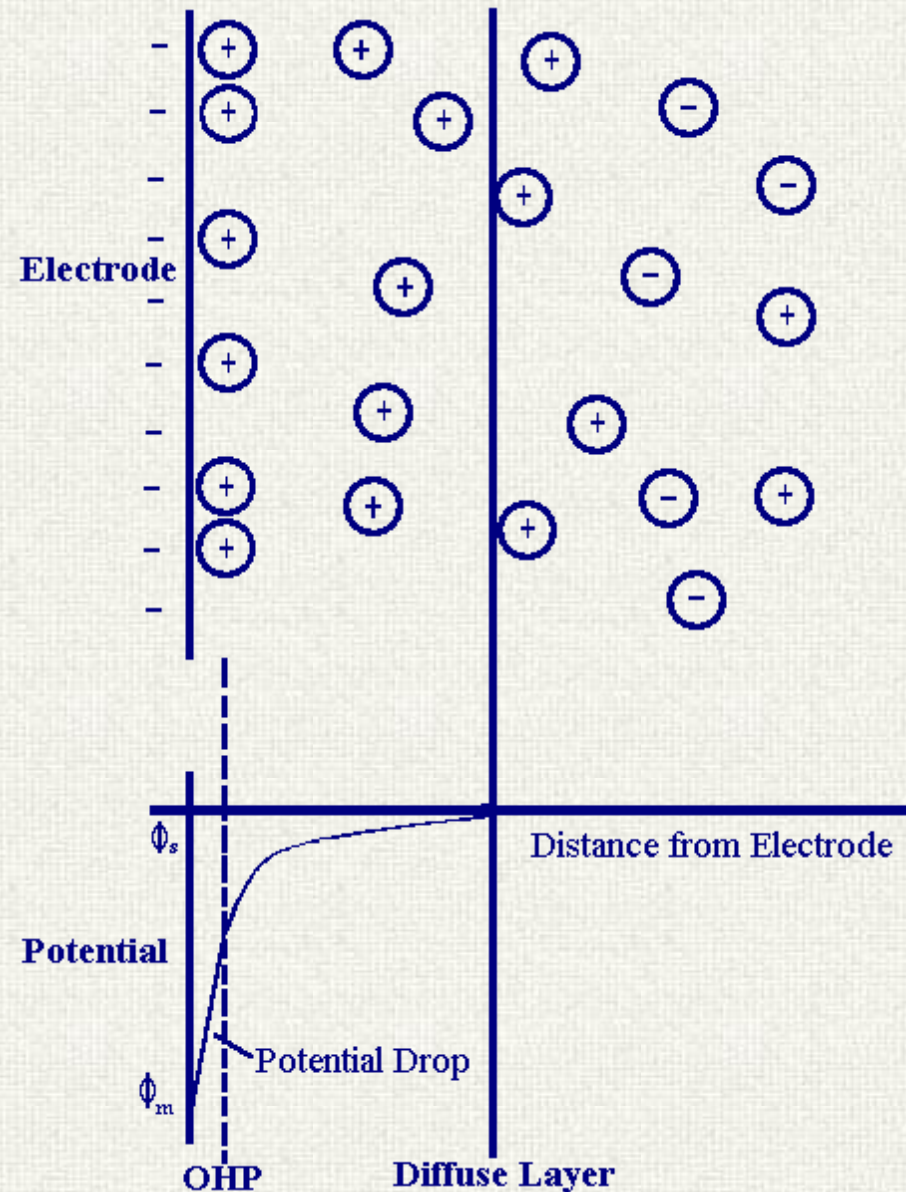
Подвійний електричний шар- напруженість поля

- Міжфазова різниця потенціалів, яка виникає в системах електрод-розчин, відома як електродний потенціал і обмежена лише кількома вольтами.
- Ця різниця потенціалів охоплює дуже малу відстань, що відповідає декільком атомним діаметрам. Таким чином, дуже мала напруга може створити дуже великий градієнт потенціалу.
- Так, наприклад, різниця потенціалів 1 В на типовій міжфазній межі 10^{-8} см становить градієнт потенціалу 100 мільйонів вольт на сантиметр.



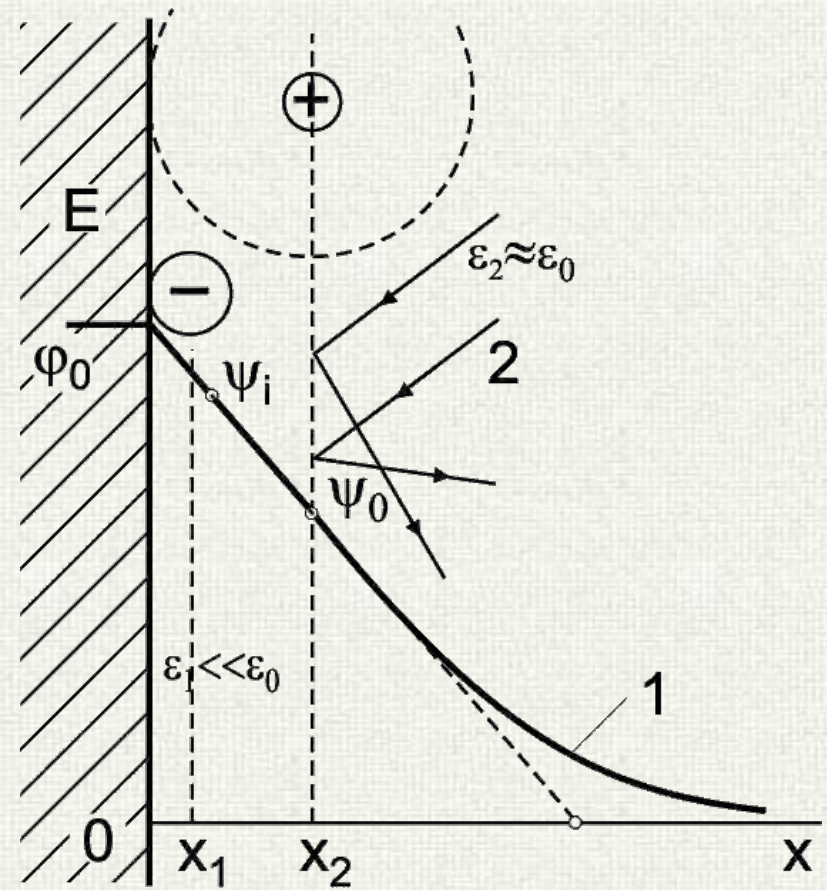
Модель подвійного електричного шару згідно Штерну

- Іони здатні рухатися в розчині, тому електростатичні взаємодії конкурують з броунівським рухом.
- Результатом залишається область поблизу поверхні електрода, яка містить надлишок одного типу іонів, але падіння потенціалу відбувається в області, яка називається дифузним шаром.
- Ця модель враховує фактори: дифузія/змішування в розчині, можливість поглинання на поверхні та взаємодія між дипольними моментами розчинника та електродом.



Сучасні уявлення про будову ПЕШ

- Частина ПЕШ, що знаходиться в розчині, містить 3 складові:
- Найближча до поверхні електроду площина $x = x_1$ (внутрішня площина Гельмгольца) утворюється поверхнево-активними, тобто схильними до хемосорбції, дегідратованими іонами або молекулами розчинника;
- наступна $x = x_2$ (зовнішня площина Гельмгольца) – являє собою межу, до якої без перешкод можуть наближатись іони з розчину,
- далі ($x > x_2$) - дифузна (розмита) частина ПЕШ.
- Наслідком такої структури ПЕШ є відмінний від конденсованого характер розподілу напруженості електричного поля і, як наслідок, – електродного потенціалу



Дифузія в розчинах електролітів

Дифузія в розчинах електролітів

- 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. Елімінавання 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 (**$1-e$ і $2-e$ 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·см²)] визначається **рівнянням стаціонарної дифузії (рівнянням 1-го закону Фіка)**

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

- де D [см²/с] – коефіцієнт дифузії, який дорівнює густині дифузійного потоку речовини при одиничному градієнті концентрації, $dC/dx = 1$ моль/см⁴. Негативний знак потоку означає, що він завжди направлений проти градієнта, тобто у бік меншої концентрації.

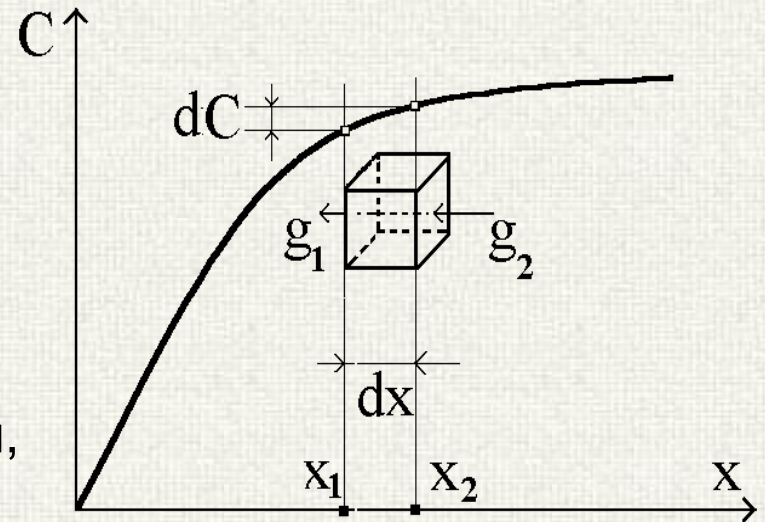
Дифузія є частковим наслідком другого закону термодинаміки («у замкненій системі самодовільні процеси йдуть у напрямку зменшення вільної енергії системи»). Джерело потенційної енергії, що викликає дифузію, – неоднорідний розподіл речовини, тобто градієнт концентрації dC/dx , який відіграє роль «сили», 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.

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

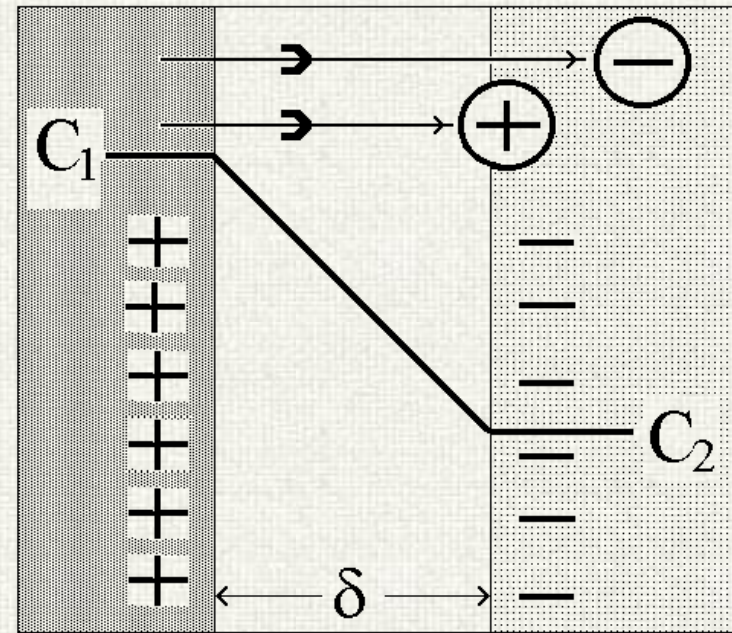
Дійсно, якщо кривизна нульова (тобто концентраційна залежність $C(x)$ має вигляд прямої лінії, $dC/dx = \text{const}$, а $d^2C/dx^2 = 0$), дифузійні потоки g_1 і g_2 рівні між собою, і концентрація в кубіку не змінюється з часом, що є ознакою стаціонарності процесу.

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 δ , 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 δ 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 , λ^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 λ^0 або ν^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 ($HCl|KCl|HCl, C_1|C_3|C_2$).
- 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.

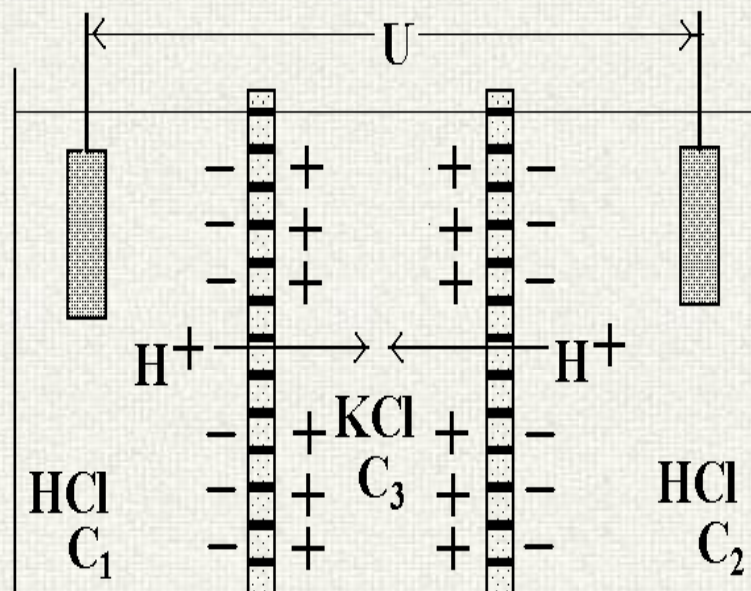


Схема нейтралізації дифузійного потенціалу при вимірюванні ЕРС