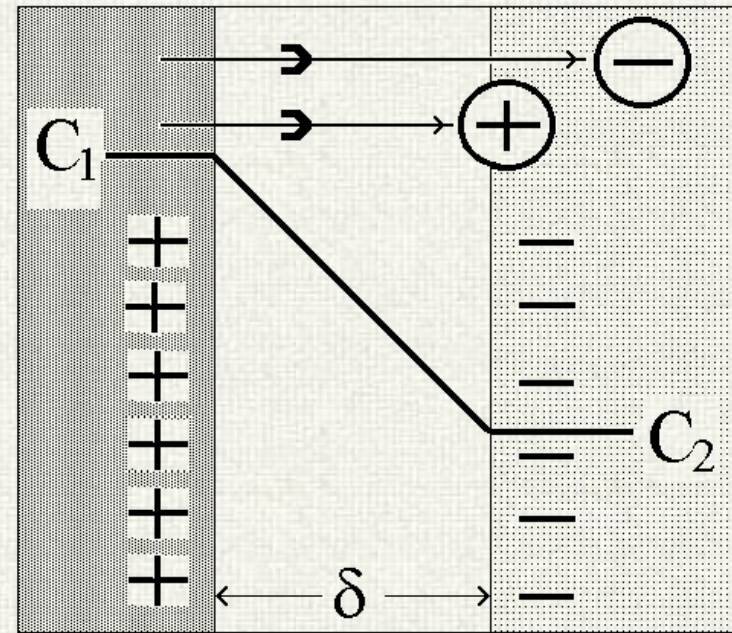


Дифузія в розчинах електролітів.

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 ν^0 зв'язані між собою **співвідношенням Нернста-Ейнштейна**

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

З урахуванням виразу для електрохімічної рухливості іона (еквівалентної електропровідності)

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

всі три характерні транспортні константи іонів D , λ^0 і ν^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.

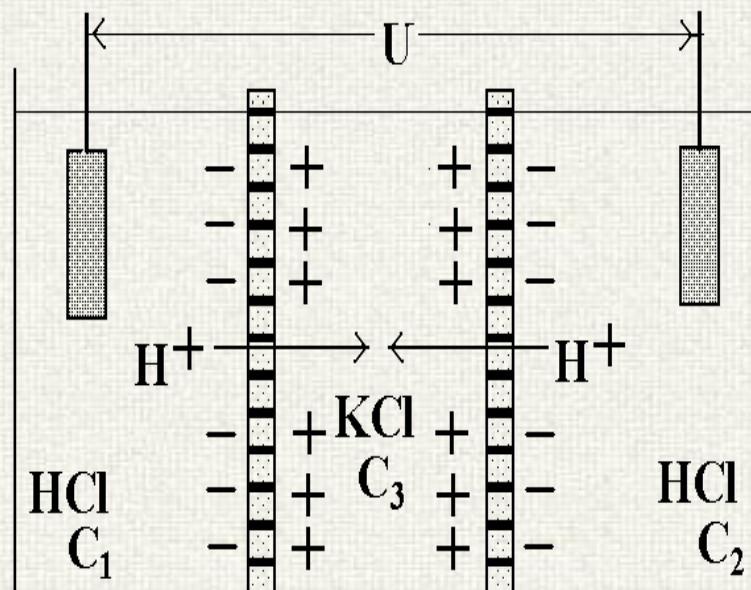


Схема нейтралізації дифузійного потенціалу при вимірюванні ЕРС