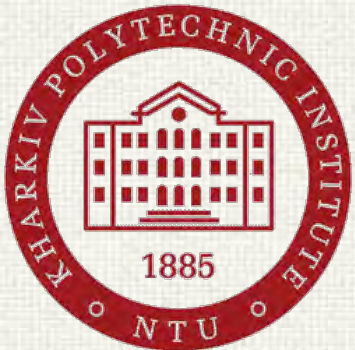




Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Фізична хімія

Лекція 13

Теорія Дебая – Гюккеля

Харків 2025

ФІЗИЧНА ХІМІЯ - ОСНОВА ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ: ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Закони електролізу



Майкл Фарадей
1791-1867

Електроліз - це важливий промисловий процес, що використовується як при отриманні чистих металів, так і при фізичній обробці поверхню нанесеними гальванічними покриттями.

Закон Фарадея 1

Маса речовини, синтезованої на електроді при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електролітичну комірку.

$$\Delta m = k I \tau = \frac{M I \tau}{n F}$$

де k - електрохімічний еквівалент металу, $g/A \cdot год$
 M - молярна маса, g/mol
 n - кількість електронів
 F - число Фарадея (96485 Кл/моль)

Закон Фарадея 2

При проходженні через електроліт однакової кількості електрики маса перетвореної речовини залежить від маси і заряду іонів сполуки.

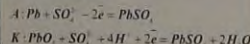
$$\frac{\Delta m_1}{\Delta A_1} = \frac{\Delta m_2}{\Delta A_2} = \dots = const$$

Виробництво алюмінію

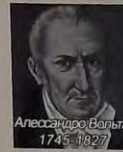
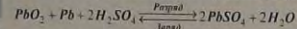


Гастон Планте
1834-1889

Свинцевий акумулятор - запатентований Гастоном Планте - електричний акумулятор з категорії вторинних батарей. При розряді на електроді перебігають наступні електрохімічні реакції:



Для свинцевого акумулятора ґрунтуються на сумарній реакції:



Аlessandro Волта
1745-1827

Вольтові стовпи - перша отримана електрична батарея, винайдена італійським фізиком Александро Волта в 1800 році. Вольтові стовпи є одним із найпростіших способів отримання змичної напруги (до 500 В). Він складається із ряду дисків, накладених один на одного в послідовності мідній, суконній (проточувати слабким розчином сульфатної кислоти), цинковий, мідний, тощо.

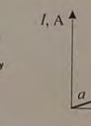


Ярослав Саварський
1890-1967

Полірографічний метод - запатентований Я. Саварським - електрохімічний метод якісного і кількісного аналізу, що полягає у вимірюванні граничного дифузійного струму на ртутно-кратильних електродах та аналізу вольтамперних залежностей.

$$I_p = 0,732 n F C D^{1/2} m^{1/2} t^{1/2}$$

де c - концентрація деполімеризатора у розчині, моль/л;
 D - коефіцієнт дифузії, cm^2/s
 m - маса ртуті, що витікає з капіляру, моль/л;
 t - час утворення кратиль, хв.



Сванте Арреніус
1859-1927

Теорія електролітичної дисоціації - запропонована Сванте Арреніусом - перша кількісна теорія розчинів електролітів, здатних проводити електричний струм.

1. Деякі речовини при утворенні розчину розпадаються на іони (електролітична дисоціація), при цьому відбувається утворення вільних і катіонів.
2. Іони не взаємодіють в розчині між собою та з молекулами розчинника.
3. Речовина розпадається на іони не повністю, у зв'язку з чим для кількісної характеристики застосовують ступінь дисоціації і константу дисоціації.

Константа дисоціації

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

Ступінь дисоціації

$$\alpha = \frac{n}{N}$$



Вальтер Нернст
1864-1941

Рівняння Нернста описує залежність різниці потенціалу електродів від термодинамічної активності (концентрації) потенціаловизначальних компонентів електроліту.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ЕРС електрохімічної системи - максимальна різниця потенціалів електродів, отримана при роботі гальванічного елемента.

$$E = E_+ - E_-$$



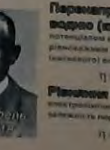
Микола Бекетов
1827-1911



Еріх Хірш
1860-1980

Теорія розчинів сильних електролітів, запропонована С. Хіршем та П. Дебайє, ґрунтується на припущенні про повну дисоціацію, але в порівняно розріджених розчинах ($C \leq 0,01$ моль/л), та кількості іонної атмосфери, а саме обчислення іонів протилежного заряду.

$$a = \gamma \cdot c \quad \log \gamma = -0,51 z^2 \sqrt{I} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$



Дональд Греш
1905-1969

Систематичні висновки в розвитку теорії **подвійного електричного шару** виконав робота Т. Греша (Греша, Ж. Гі, Д. Хайнцель, О. Штерн та Д. Греша, Мудро Д. Греша і його співробітники 1933 складається з трьох частин: електричний подвійний шар, Гельмгольц, розподіл іонів, Гельмгольц та дифузійний шар.



Томас Едісон
1847-1931

Зеліто - нікелевий акумулятор запропонований Т. Едісоном - перший акумулятор з електродними іонами металів. Один з основних типів акумуляторів, що застосовуються в автомобілях, тракторах та на транспорті. Зеліто акумулятор має змичну кінцями і скляний, що робить його досить безпечним для розливу, але великі кінцями та електрично-хімічний акумулятор.

Параметри електричного заряду (заряду) - різниця між потенціалами електродів цієї системи і різницею між потенціалами водородного стандартного електроду.

$$\eta = E - E^0$$

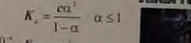
$$\eta = a - b \sqrt{I}$$



Суперфурно - нітратний акумулятор, побудований на основі нітратних іонів, що обидва мають великі кінцями металів.



характеризує здатність слабкого електроліту проводити електричний струм.



$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}$$

характеризує відношення числа молекул, що розпадаються, до загальної кількості числа молекул в розчині.

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

$\alpha > 30\%$ - сильний електроліт
 $3\% \leq \alpha \leq 30\%$ - електроліт середньої сили
 $\alpha < 3\%$ - слабкий електроліт

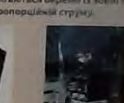
Електрохімічний ряд активності металів Н. Бекетова - розташування металів в порядку збільшення їх стандартних електрохімічних потенціалів.

Характеризує порівняльну активність металів в окисно-відновних реакціях у водних розчинах.

← збільшення відносних властивостей металів
 $Li, Cs, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au$
 збільшення окиснювальних властивостей



Підвищений акумулятор - різниця між двома електричними елементами, в яких електродні рідини генерують струм відносяться до участі металів і окислювача, що зберігається окремо і з'єднані та подаються в комірку зі швидкодією, пропорційною струму.



Підвищений покриття



Ювалітні акрилові



Електрохімічний інтерпретатор



Суперфурно - нітратний акумулятор, побудований на основі нітратних іонів, що обидва мають великі кінцями металів.

Зміст

1. Електролітична дисоціація: визначення, кількісні характеристики, закон розведення Оствальда, недоліки
2. Енергетика процесів розчинення.
3. Реальні розчини електролітів
4. Теорія Дебая – Гюккеля: перше, друге та третє наближення

Електрохімічні системи: складові

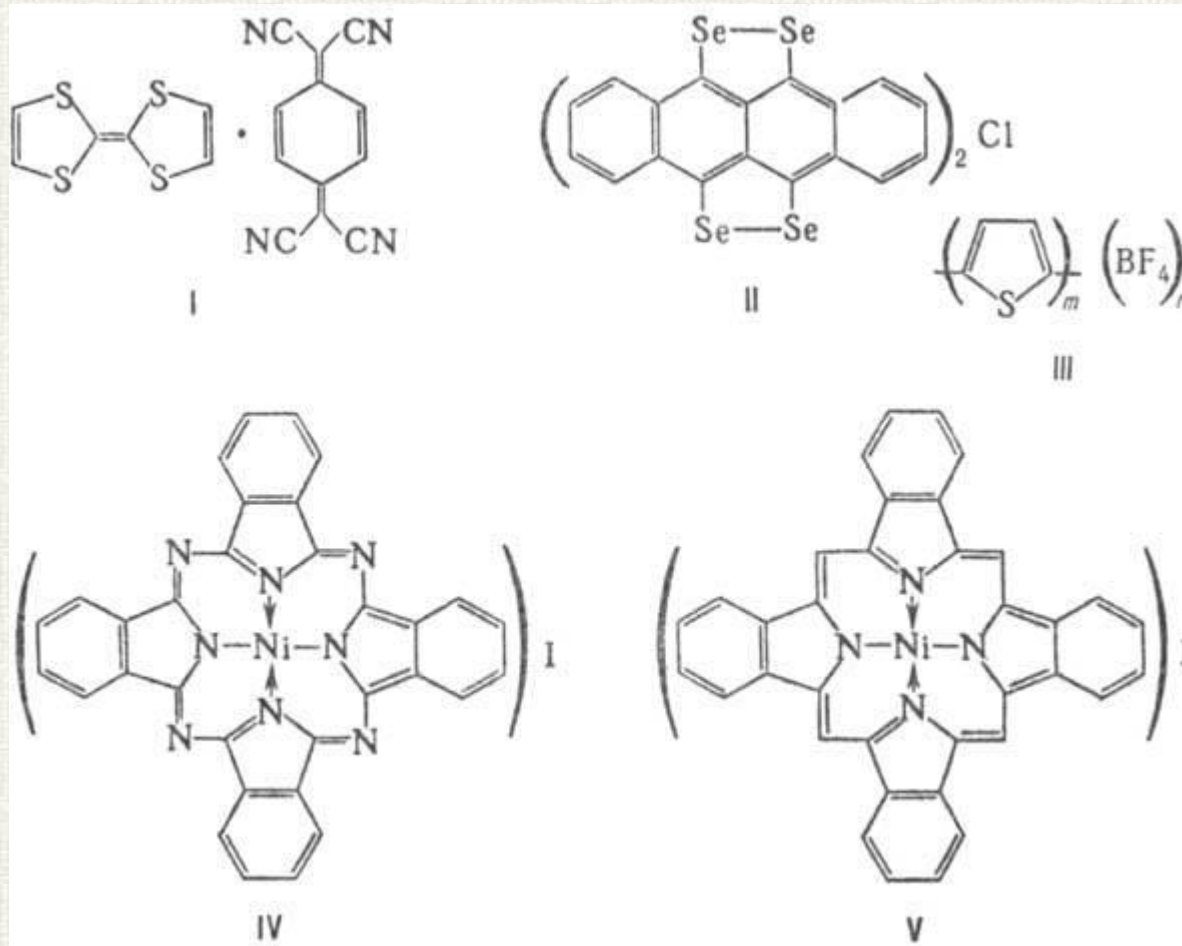
- **Електрод** – має електронну або змішану провідність (провідник першого роду)
- **Електроліт** – конденсована іонна система з іонним типом провідності (провідник другого роду)
- **Зовнішнє коло** – містить джерело енергії (для ЕХР) або навантаження (ХДЕЕ)

Електрохімічні системи: електроди

- **Електрод** – провідник першого роду в контакті з іонним провідником, на межі розділу яких відбуваються електрохімічні перетворення.
- **Матеріал електрода** :
 - - метали і сплави
 - - неорганічні напівпровідники
 - - індивідуальні або змішані оксиди металів
 - - високопровідні полімери
 - - синтетичні метали *
 - - вуглецеві композити та синтетичні алмази.

Синтетичні метали *

- Синтетичні метали – органічні мономірні і високомолекулярні іон-радикальні солі і комплекси з переносом заряду, що мають металічний характер провідності: тетратіофульвален з 7,7,8,8-тетраціанохінодиметаном (№ I), біс-(тетраселенотетрацен) хлорид (№ II), йодований поліацетилен і політіофентетрафтороборат (№ III), металофталоціаніни і металобензопорфірини (№ IV та V)



Електрохімічні системи: іонні конденсовані системи:

- **Розчини електролітів :**
 - водні та інші протонні розчини
 - неводні апротонні
- **Розплави (розтопи):**
 - високотемпературні
 - органічні іонні рідини
- **Тверді електроліти**
- **Тверді полімерні електроліти**
- **Надкритичні органічні рідини**

Remember: Розчини

- **Розчини** – це дисперсні (роздрібнені) системи, компоненти яких рівномірно розподілені один в одному.
- Сукупність розподілених частинок називають **дисперсною фазою**, а речовину, в якій відбувається розподіл, – **дисперсійним середовищем**.
- Якщо ступінь подрібнення речовини відповідає розмірам молекул (іонів) і зникає межа розподілу, то система стає гомогенною і такі розчини називають **істинними**.
- Отже, **розчин** – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить два або більше компонентів: розчинник, розчинені речовини і продукти їх взаємодії.

Remember: кількісні характеристики розчинів

- **Розчинністю** речовини називають її спроможність утворювати однорідну систему з розчинником.
- Кількісною характеристикою ненасичених розчинів є **концентрація**, тобто відношення кількості розчиненої речовини X до певної кількості розчинника.
- Найважливішою є **молярна концентрація** $c(X)$ – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (V):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V}$$

Розчини електролітів: стадії розчинення

- Розчинення - сукупність послідовних спряжених процесів:
- **сольватації** (гідратації) - взаємодії розчинника з частинками сполуки, що розчиняється;
- **іонізації** - руйнування кристалічної структури сполуки, що розчиняється;
- **дифузії** - розподілу сольватованих частинок в об'ємі розчинника.

Розчини електролітів: електролітична дисоціація

- В **іонних** розчинах речовина знаходиться у вигляді заряджених частинок – **іонів**, внаслідок чого такі розчини здатні проводити електричний струм і називаються **розчинами електролітів** або **електролітами**, на відміну від молекулярних розчинів - **розчинів неелектролітів**.
- Розпад молекул речовини на іони під час розчинення або розтоплення називають **електролітичною дисоціацією**.



Розчини електролітів: електролітична дисоціація

- В **іонних** розчинах речовина знаходиться у вигляді заряджених частинок – **іонів**, внаслідок чого такі розчини здатні проводити електричний струм і називаються **розчинами електролітів** або **електролітами**, на відміну від молекулярних розчинів - **розчинів неелектролітів**.
- Розпад молекул речовини на іони під час розчинення або розтоплення називають **електролітичною дисоціацією**.



Розчини електролітів: електролітична дисоціація



Сванте Арреніус
(1859–1927)

Першу кількісну теорію розчинів електролітів висунув С.Арреніус у 1883-87р., а подальший розвиток ця теорія дістала в роботах В.Оствальда, П.Вальдена, Л.В.Писаржевського та ін.



Теодор Гротгус
(1785 - 1822)

Електролітична дисоціація: кількісні характеристики



- Кількісними характеристиками процесу електролітичної дисоціації є **ступінь (α)** та **константа дисоціації (K_d)**.
- **Ступінь дисоціації** дорівнює відношенню кількості молекул, які розпалися на іони (N_i), до загальної кількості молекул розчиненої речовини (N):

$$\alpha = \frac{N_i}{N}$$

Електролітична дисоціація: кількісні характеристики



- Дисоціацію слабого електроліту, як і будь-який рівноважний процес, можна охарактеризувати константою рівноваги, яку в цьому випадку називають **константою дисоціації**.

$$K_D = \frac{C_{Kt^{n+}}^m \cdot C_{A^{m-}}^n}{C_{Kt_m A_n}}$$

Оскільки $C_i = \alpha C$, то

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Електролітична дисоціація: закон розведення Оствальда



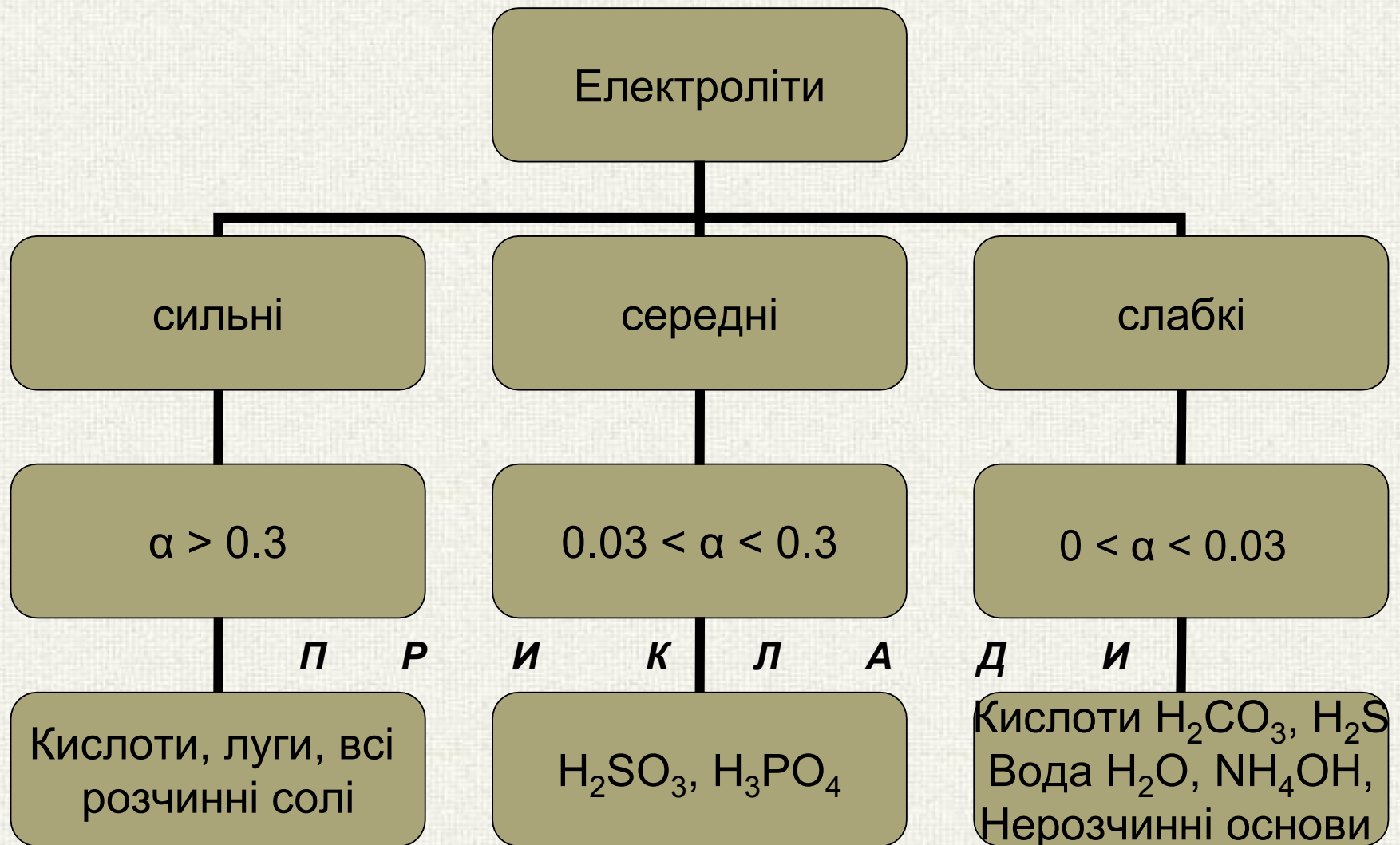
Вільгельм Оствальд
(1853 – 1932)

- Для слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому $K_d \approx \alpha^2 c$, тобто ступінь дисоціації можна розрахувати

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

- Співвідношення відоме як **закон розведення Оствальда** і відбиває залежність ступеня дисоціації від концентрації розчину електроліту: *з розведенням слабого електроліту ступінь його дисоціації зростає.*

Сильні та слабкі електроліти



Енергетика процесів розчинення і дисоціації

- У системі твердий кристал-розчинник діють три сили (мають місце **три типи взаємодії**):
- 1- між **іонами в кристалічних ґратках** (енергія кристалічної ґратки $\Delta W_{\text{кр}}$)
- 2-між **іонами і молекулами води** (енергія гідратації іонів $\Delta W_{\text{гдр}}$ – в загальному випадку енергія сольватації). В результаті гідратації утворюються комплексні (гідратовані) іони. Енергія гідратації досить значна, 40 -120 кДж/моль, майже як енергія хімічного зв'язку. Реально до складу гідратної оболонки іона входить декілька молекул води, тому загальна енергія гідратації буде вищою.
- 3-**сили теплового руху** (енергія на 1 моль дорівнює величині $RT \approx 5$ кДж/моль).

Енергетика процесів розчинення і дисоціації

- **Енергія кристалічної решітки** $\Delta W_{\text{кр}}$ може бути обчислена за формулою Борна, з якої витікає зрозумілий висновок – **чим більший розмір ґратки (відстань r між іонами), тим менша енергія ґратки.**
- **Енергія гідратації** $\Delta W_{\text{гдр}}$ може бути оцінена за іншою формулою Борна, як різниця енергій іона у вакуумі і розчині, висновком якої є твердження, що **чим вище діелектрична проникність розчинника (ϵ), тим більша енергія гідратації, і, отже, тим більша дисоціювальна здатність розчинника**, - фактично як це встановлено раніше **правилом Вальдена**.

$$\epsilon \sqrt[3]{V_{\alpha=\text{const}}} = \frac{\epsilon}{\sqrt[3]{C_{\alpha=\text{const}}}} \approx \text{const}$$