

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

III тип. Концентрационные элементы

Элемент составлен из электродов, совпадающих по физическим свойствам и природе электродной реакции. Различны активности одного или нескольких участников реакции на каждом из электродов. Электрохимические цепи такого типа называются ***концентрационными***.

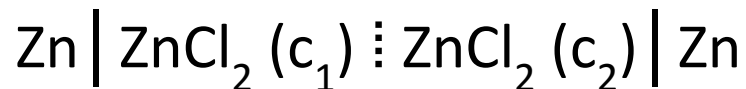
Источником электрической энергии в этих цепях служит разность свободных энергий Гиббса, обусловленная разной активностью одних и тех же химических компонентов.

В концентрационных элементах реакция, идущая на одном из электродов, противоположна по направлению реакции, идущей на другом.

Электрическая работа совершается в результате изменения запаса энергии системы, происходящего при переносе вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Концентрационные элементы бывают двух типов: с переносом и без переноса.

В *концентрационных элементах с переносом* в непосредственном контакте находятся растворы одинаковых электролитов различной концентрации. Например:



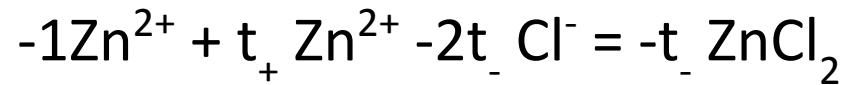
Рассмотрим изменения в составе электролитов, происходящие в приэлектродных пространствах этого элемента в результате электродных процессов и переноса ионов через границу двух электролитов.

Электродная реакция на правом электроде:

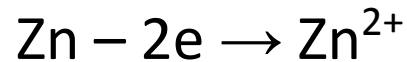


За счет электродной реакции при прохождении $2F$ электричества количество ионов цинка уменьшается на 1 г-ион. При этом за счет переноса происходит увеличение количества ионов цинка на t_+ г-ионов Zn^{2+} и убыль количества ионов хлора на $2t_-$ г-ионов Cl^- .

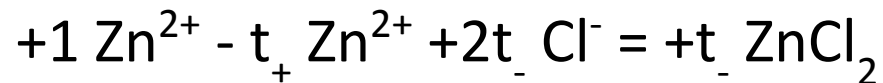
Изменение количества вещества около правого электрода (в молях):



Электродная реакция на левом электроде:



Изменение количества вещества около левого электрода:



Следовательно, у правого электрода происходит убыль t_- молей $ZnCl_2$, у левого – прибыль такого же количества молей $ZnCl_2$. Следовательно, c_2 должно быть больше c_1 .

Суммарная реакция: $t_- ZnCl_2(c_2) \rightarrow t_- ZnCl_2(c_1)$.

Изменение свободной энергии в результате протекания электродных процессов равно изменению химического потенциала:

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}} = t_- RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

С учетом того, что $\Delta G = -zFE$, можно записать:

$$E_+ = \nu t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}}$$

где: E_+ – ЭДС элемента с переносом, составленного из электродов обратимых относительно катионов;

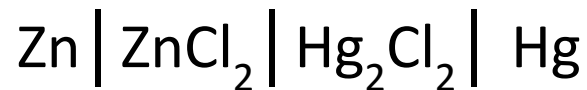
ν – число ионов, на которые диссоциирует электролит;

a_{\pm} – средняя активность электролита.

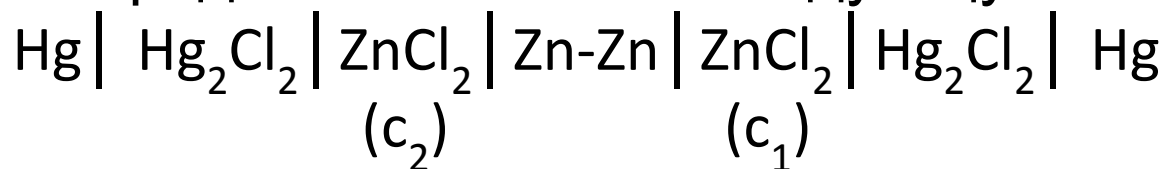
Если элемент составлен из электродов, обратимых относительно катионов, то в уравнение входит число переноса аниона, и, наоборот, в уравнение ЭДС элемента, обратимого относительно анионов, входит число переноса катионов.

$$E_- = \nu t_+ \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm 6}}{a_{\pm M}}$$

Чтобы приготовить *концентрационную цепь без переноса*, необходимо соединить навстречу друг другу два простых химических элемента типа:

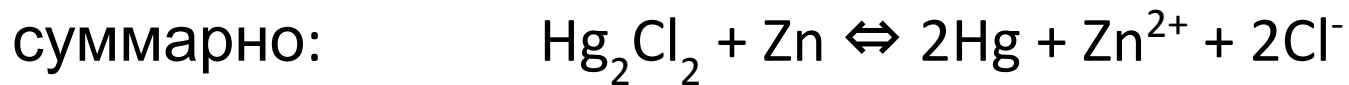
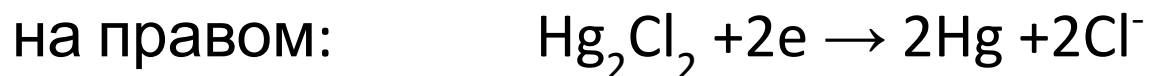


Такая цепь представляет собой следующую систему:



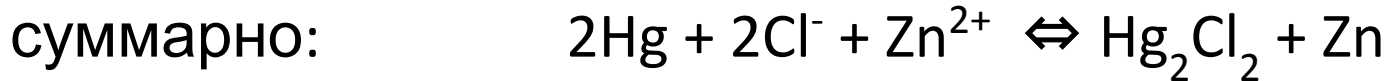
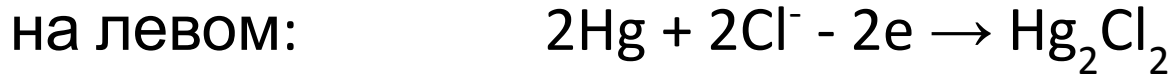
В концентрационных цепях такого типа растворы электролита различной концентрации не соприкасаются между собой.

При замыкании цепи в правом элементе на электродах пойдут следующие реакции:



То есть количество хлорида цинка возрастает.

На электродах левого элемента пойдут обратные процессы:



То есть количество хлорида цинка уменьшается. В данном элементе c_2 должна быть больше c_1 . Таким образом, суммарного химического превращения в элементе не происходит, а наблюдается лишь изменение количества молей ZnCl_2 в его правой и левой частях: $\text{ZnCl}_2(c_2) \rightarrow \text{ZnCl}_2(c_1)$.

Изменение свободной энергии в результате процессов, происходящих в рассматриваемом элементе, равно:

$$\Delta G = -zFE$$

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

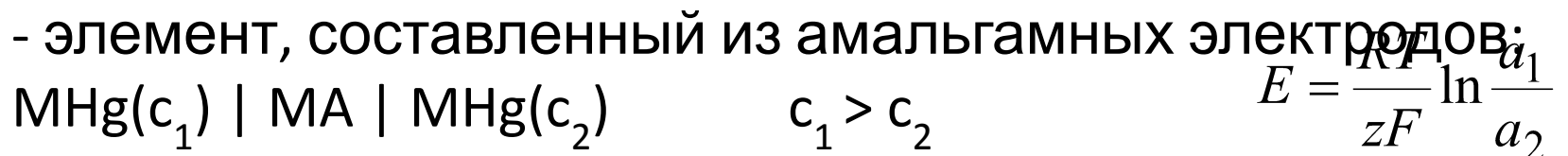
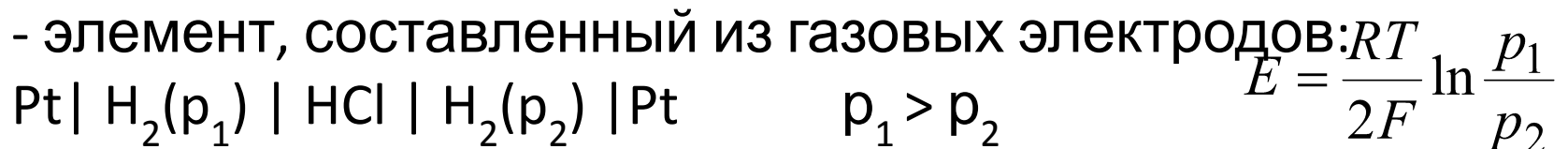
$$E = \nu \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm\delta}}{a_{\pm M}}$$

Измерением ЭДС цепей с переносом и без переноса можно найти числа переноса:

$$t_- = \frac{E_+}{E}, \quad t_+ = \frac{E_-}{E}.$$

Полученные значения чисел переноса представляют собой средние значения для интервала концентраций от c_1 до c_2 .

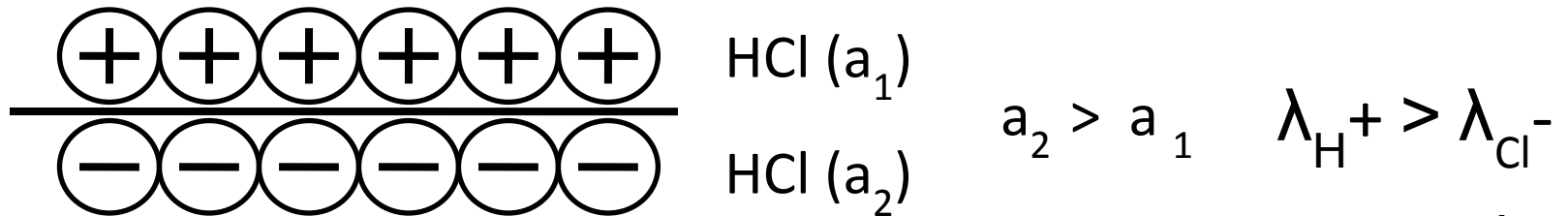
Другие примеры концентрационных элементов без переноса:



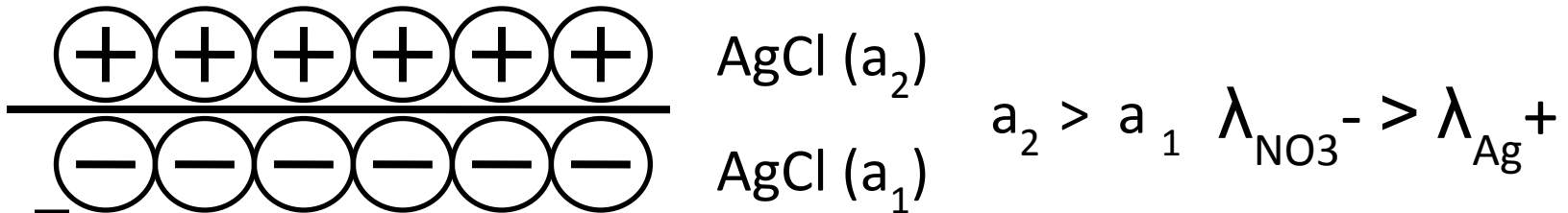
Диффузионный потенциал

Скачок потенциала на границе двух растворов называется *диффузионным потенциалом*, возникает в том случае, если через границу раздела диффундируют ионы с различной подвижностью, что приводит к нарушению электронейтральности в пограничном слое. Возникающий скачок потенциала тормозит движение более быстрых ионов и ускоряет движение медленных. Через некоторое время устанавливается такой скачок потенциала, при котором скорость перемещения ионов через границу сравнивается.

Например, соприкасаются растворы соляной кислоты разной концентрации. Подвижность ионов водорода много больше, чем ионов хлора. За счет этого граница зарядится так как это показано на рисунке – раствор с меньшей активностью соляной кислоты на границе раздела зарядится положительно, а с большей - отрицательно:

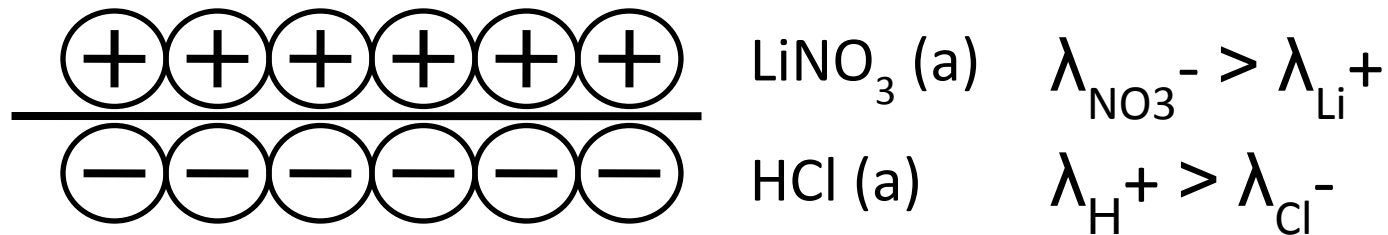


Если соприкасаются растворы азотнокислого серебра, у которых подвижность ионов $\text{NO}_3^- > \text{Ag}^+$, то граница соприкосновения растворов зарядится следующим образом:



При соприкосновении разных по природе растворов диффузия будет происходить в противоположных направлениях, что может привести как к увеличению, так и к уменьшению суммарного значения диффузионного потенциала, по сравнению с диффузионными потенциалами, создаваемыми каждым из электролитов в отдельности.

Например, если привести в соприкосновение растворы соляной кислоты и нитрата лития, то диффузия соляной кислоты создаст в пограничном слое нитрата лития избыток положительных зарядов (подвижность ионов водорода больше, чем ионов хлора). В свою очередь диффузия нитрата лития в раствор соляной кислоты также приведет к созданию в пограничном слое нитрата лития избытка положительных зарядов, поскольку подвижность нитрат-ионов больше, чем ионов лития.



Взаимная диффузия на границе соприкосновения растворов нитрата лития и гидроксида натрия, наоборот, будет приводить к уменьшению диффузионного скачка потенциалов, так как в результате диффузии нитрата в щелочь на границе раздела со стороны нитрата лития появится положительный и со стороны щелочи отрицательный избыточный заряд. В то же время диффузия щелочи в нитрат будет приводить со стороны нитрата лития отрицательного (ионы гидроксила подвижнее ионов натрия), а со стороны щелочи положительного избыточного заряда.

Диффузионный потенциал не является равновесным, поскольку он поддерживается направленно протекающим процессом диффузии. Но саму диффузию, по предложению Гиббса, рассматривают как протекающую в квазиравновесных условиях, и ее движущей силой является разность химических потенциалов. Это дает право применить к выводу для уравнения диффузионного потенциала термодинамические соотношения.

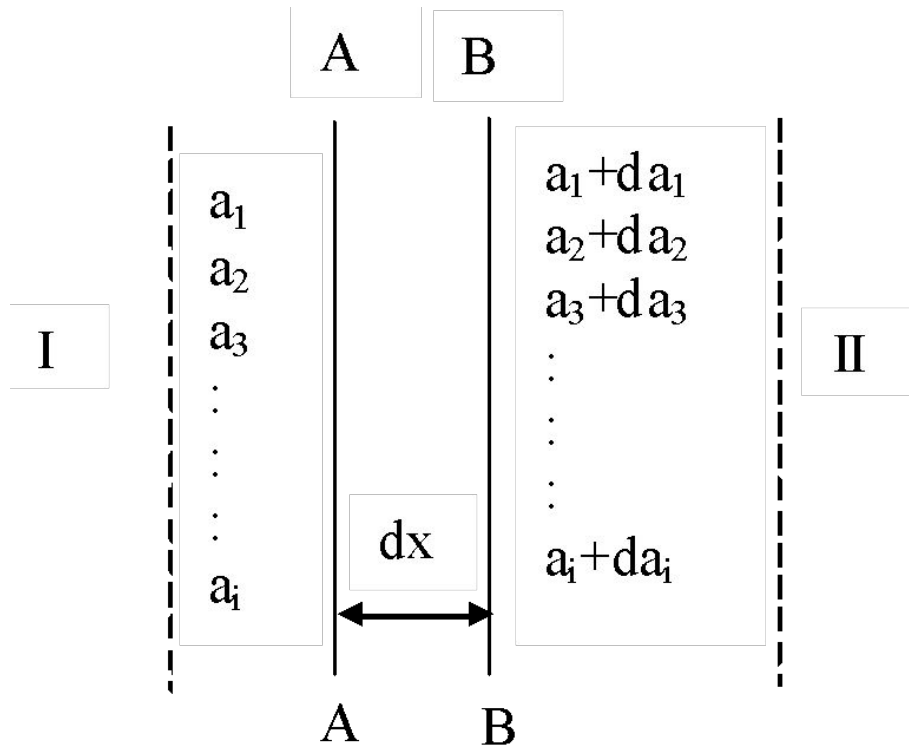


Схема контакта двух растворов, приводящего к возникновению диффузионного потенциала.

$$dG = \sum_i m_i d\mu_i$$

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln a_i$$

$$dG = RT \sum_i m_i d \ln a_i$$

Если доля тока, переносимая данным сортом ионов, равна t_i , то отношение $\frac{t_i}{z_i}$, где z_i – заряд i -го вида ионов, будет равно

числу грамм-молей переносимого вещества (m_i). Тогда:

$$dG = RT \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

В то же время изменение термодинамического потенциала при указанных условиях отвечает электрической работе

$$dG = -F d(\Delta \varphi_{\text{дифф}})$$

$\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ – диффузионный потенциал.

Объединяя оба выражения и решая полученное уравнение относительно диффузионного потенциала, после интегрирования получим

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

Метод расчета $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ разработан в 1907 году Гендерсоном. Он принял, что в переходном слое состав изменяется плавно от раствора I до раствора II. В любой точке состав может быть выражен как сумма $(1 - x) + x$, где $(1 - x)$ – доля состава раствора I, а x – доля состава раствора II. В направлении от раствора I к раствору II величина x изменяется от 0 до 1.

Гендерсон принял следующие допущения:

- активности ионов равны их концентрациям;
- подвижности ионов не зависят от концентрации;
- свойства растворителя не меняются при переходе от раствора I к раствору II.

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{\lambda_i}{z_i} (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})}{\sum_i \lambda_i (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}})} \ln \frac{\sum_i \lambda_i c_i^{\text{I}}}{\sum_i \lambda_i c_i^{\text{II}}}$$

λ_i – подвижность ионов;

z_i – заряды ионов;

$c_i^{\text{I}}, c_i^{\text{II}}$ – концентрации растворов I и II.

Заряды при подстановке их в уравнение следует брать с соответствующим знаком.

Уравнение Гендерсона ввиду его сложности в общем виде обычно не используется. Практически более важны простые частные случаи. Рассмотрим некоторые из них.

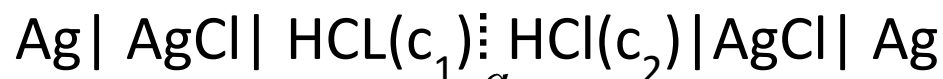
а) Соприкасаются растворы одного и того же электролита, но с различными концентрациями c_I и c_{II} . Тогда уравнение Гендерсона упрощается:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi_{\text{дифф}} &= \frac{RT}{F} \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \ln \frac{c^I}{c^{II}} = \frac{RT}{F} (t_- - t_+) \ln \frac{c^I}{c^{II}} = \\ &= \frac{RT}{F} (1 - 2t_+) \ln \frac{c^I}{c^{II}}\end{aligned}$$

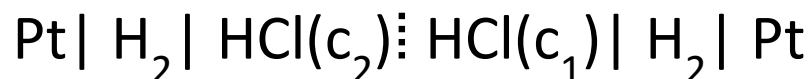
б) Соприкасаются разбавленные растворы различных электролитов с одним общим ионом (например, типа M_1A и M_2A), причем концентрации электролитов одинаковы ($c_I = c_{II}$). Тогда уравнение Гендерсона сводится к следующему:

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_+^I + \lambda_-}{\lambda_+^{II} + \lambda_-}$$

При необходимости диффузионный потенциал измеряют. Для этого используют концентрационные цепи с переносом.



$$E_- = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{Cl}_1^-}}{a_{\text{Cl}_2^-}} - \Delta\varphi_{\text{диф}}$$



$$E_+ = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}_1^+}}{a_{\text{H}_2^+}} + \Delta\varphi_{\text{диф}}$$

Если растворы не очень высокой концентрации, то

$$\frac{a_{\text{Cl}_1^-}}{a_{\text{Cl}_2^-}} = \frac{a_{\text{H}_1^+}}{a_{\text{H}_2^+}} = \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$$

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{E_+ - E_-}{2}$$