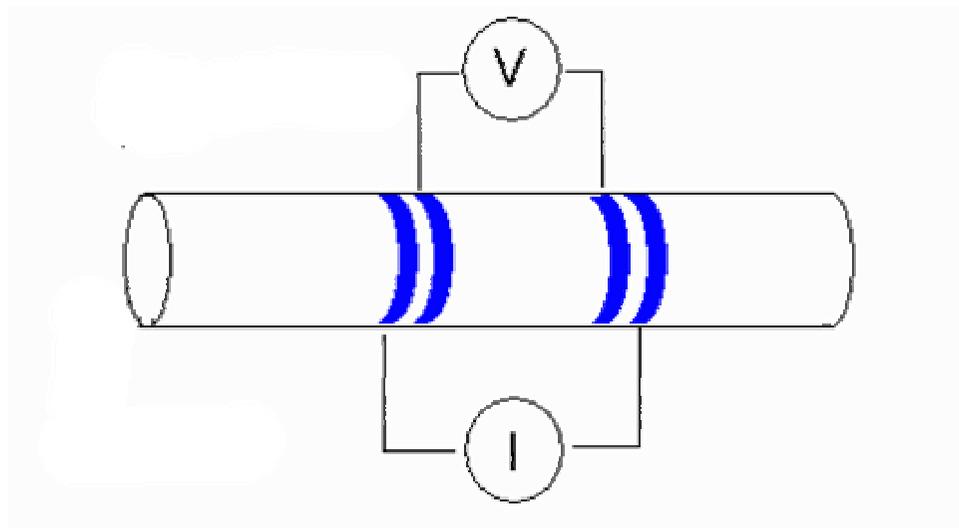
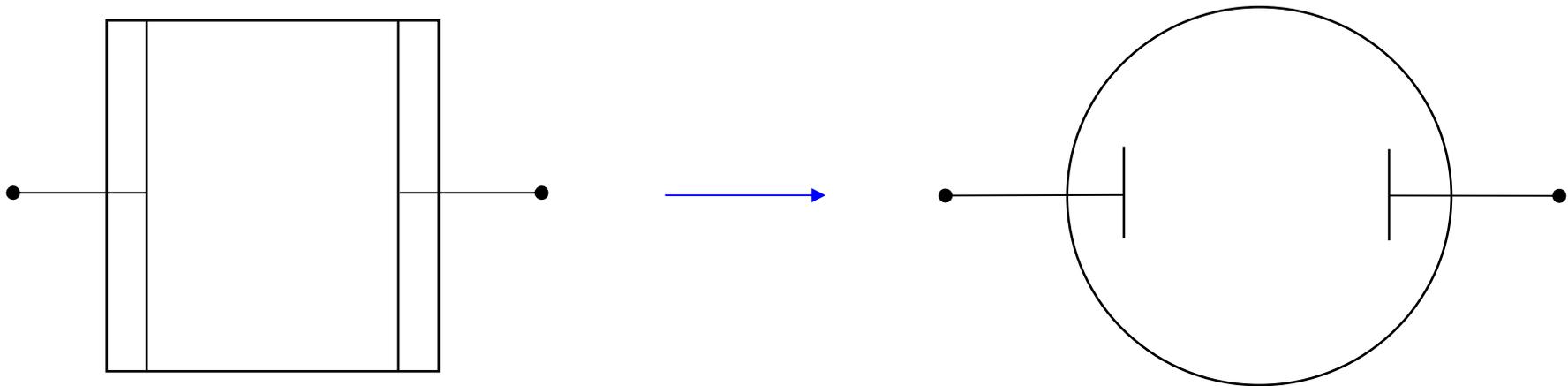


Неравновесные свойства растворов электролитов

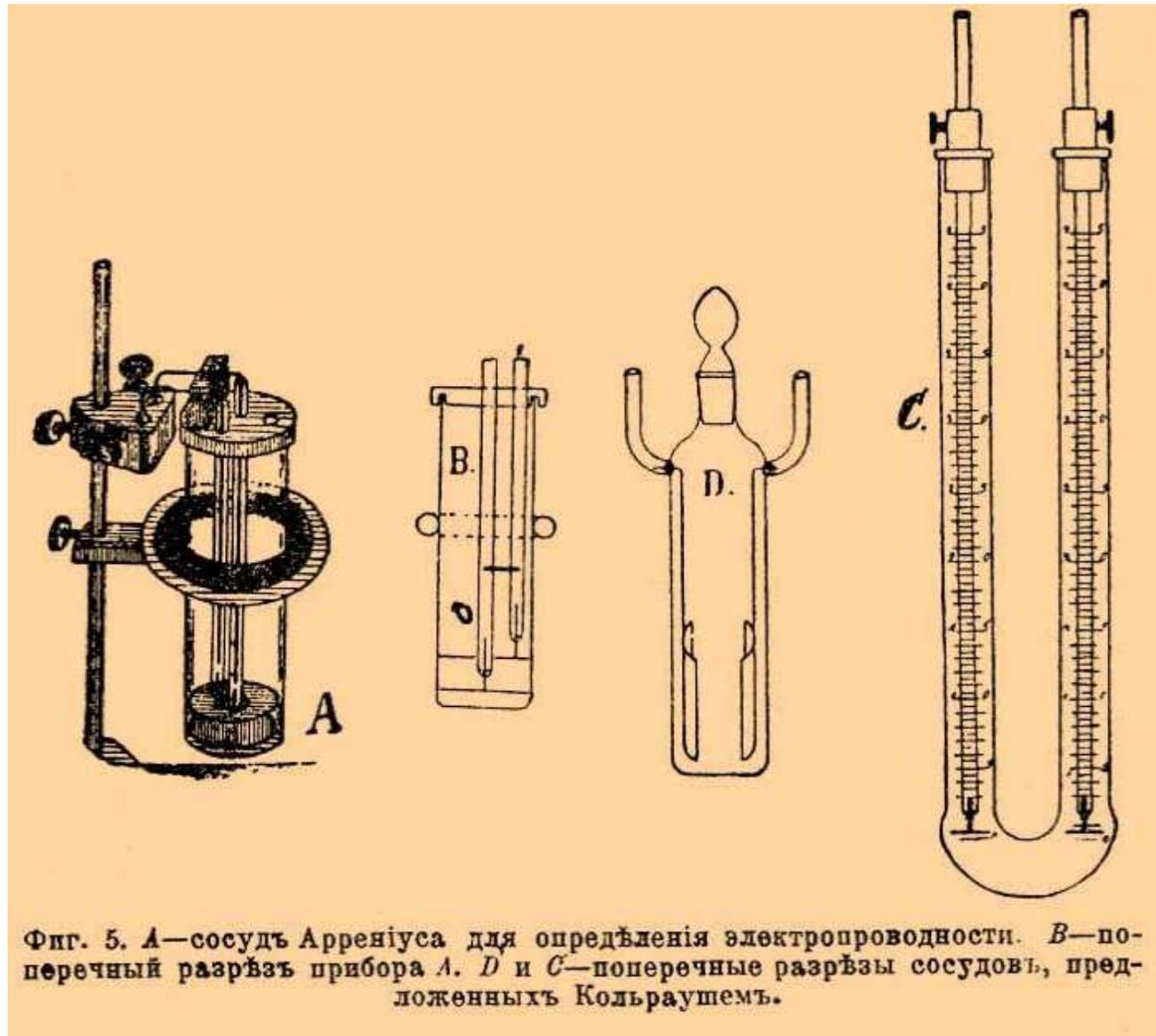
- Зависимость электропроводности растворов от концентрации электролита и природы растворителя
 - экспериментальные факты
 - модельные описания
- Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена
- Аномалии при высоких концентрациях: ионные тройники
- Взаимосвязь моделей и модельных параметров при описании сольватации ионов, коэффициентов активности и электропроводности

Ячейки для измерения электропроводности



Двух- и четырехэлектродные измерения; на переменном или постоянном токе

Ранние конструкции ячеек



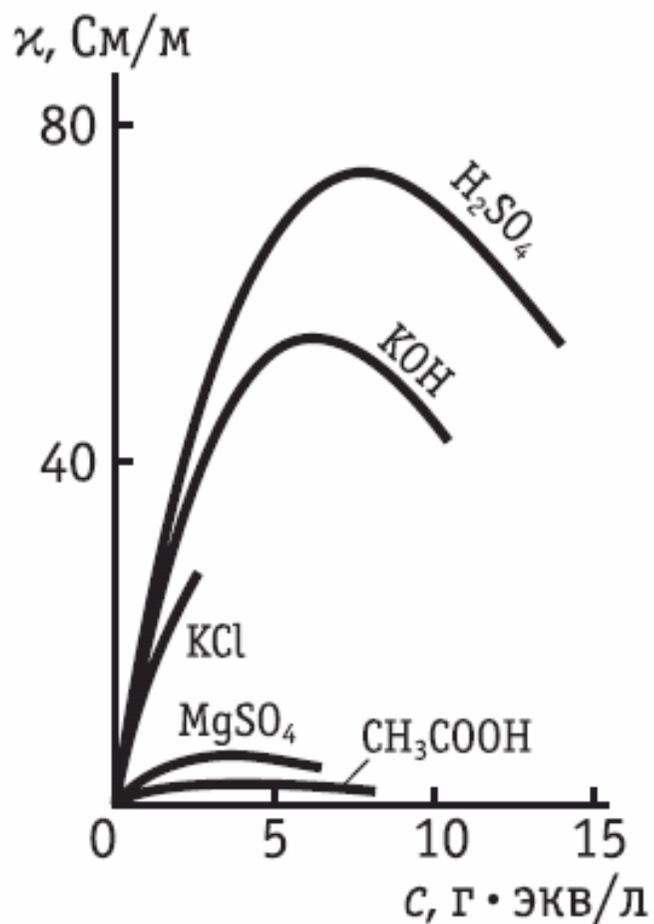
Электропроводность

4.3

Удельная электропроводность

$$R = \frac{\rho l}{s} \implies \kappa = \frac{l}{sR}$$

$$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$$



$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{|z_-| \nu_- c}$$

Эквивалентная электропроводность

$$\text{м}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ}) = \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} \cdot \text{ЭКВ}$$

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}$$

Закон Кольрауша

4.4 – 4.5

Ионные электропроводности (подвижности)

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad \longrightarrow \quad \Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

предельные электропроводности

Сильные электролиты: $\lambda_+ = Fu_+$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\lambda_- = Fu_-$$

электрические подвижности

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

коэффициенты диффузии:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

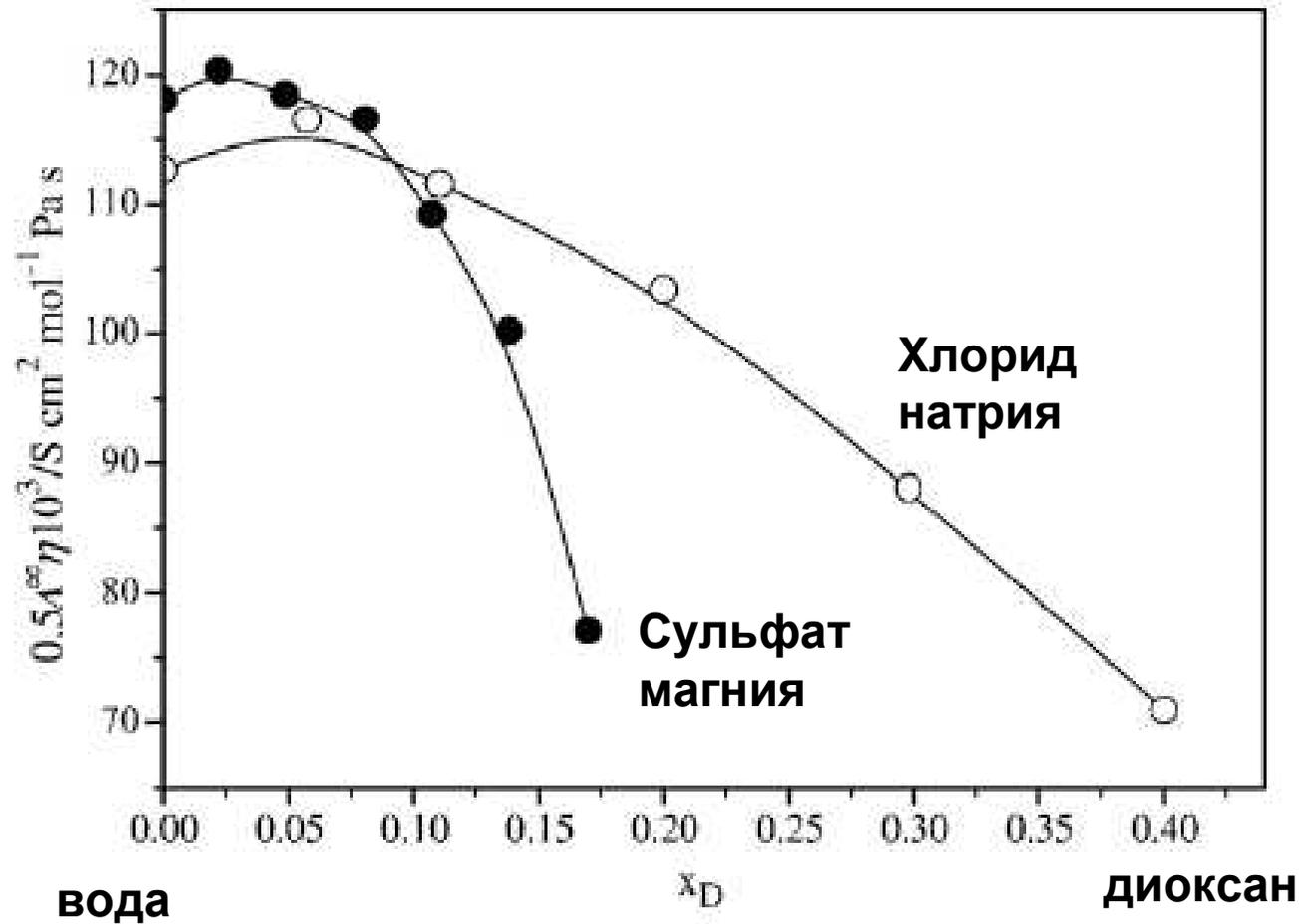
Уравнение Нернста-Эйнштейна

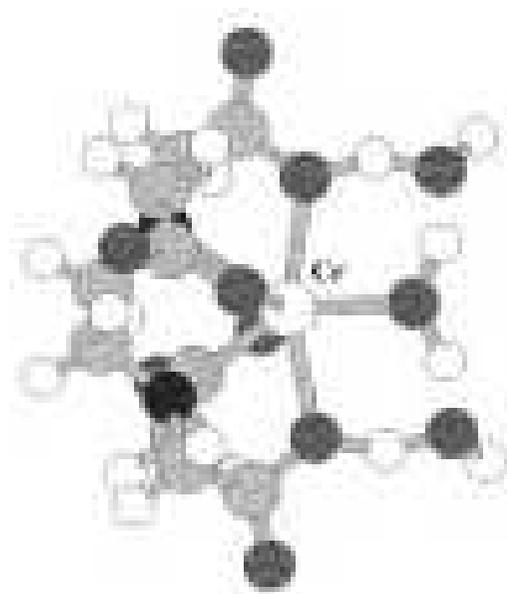
$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \longrightarrow \quad \lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского 5

Нарушения правила Вальдена – полезная информация





$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Правило Вальдена-Писаржевского

**Diffusion Coefficients of [CrEDTA]⁻
Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP
as Electrolyte and Solvent Viscosities**

	solvent	$\eta^a/10^{-3}$ Pa s	$D_D/10^{-6}$ cm ² s ⁻¹
Стоксовские соотношения лучше работают для крупных квазисферических частиц	AN	0.341	11.9 ± 0.4
	DMA	0.88	4.7 ± 0.1
	DMF	0.802	5.5 ± 0.1
	DMSO	1.996	2.8 ± 0.1
	EG	16.9	0.24 ± 0.02
	H ₂ O	0.89	5.1 ± 0.1
	MeOH	0.545	6.8 ± 0.4
	PC	2.513	2.02 ± 0.05
	PN	0.41	10.3 ± 0.2

Предельные ионные эквивалентные электропроводности

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K ⁺	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	107,5	—

4.5, 4.6

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}$$

Сила, действующая на ион: $|z_i| e_0 X$

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

$$v^0 = \lambda_i^0 X/F$$

$$\Delta\lambda_i = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_o \sqrt{c}$$

электропроводность ионной
атмосферы с радиусом $1/\kappa$

=

снижение электропроводности
центрального иона из-за торможения
ионной атмосферой

Релаксационный эффект

Смещение
центра ионной
атмосферы

→

Ослабление
поля
 $X - \Delta X$

→

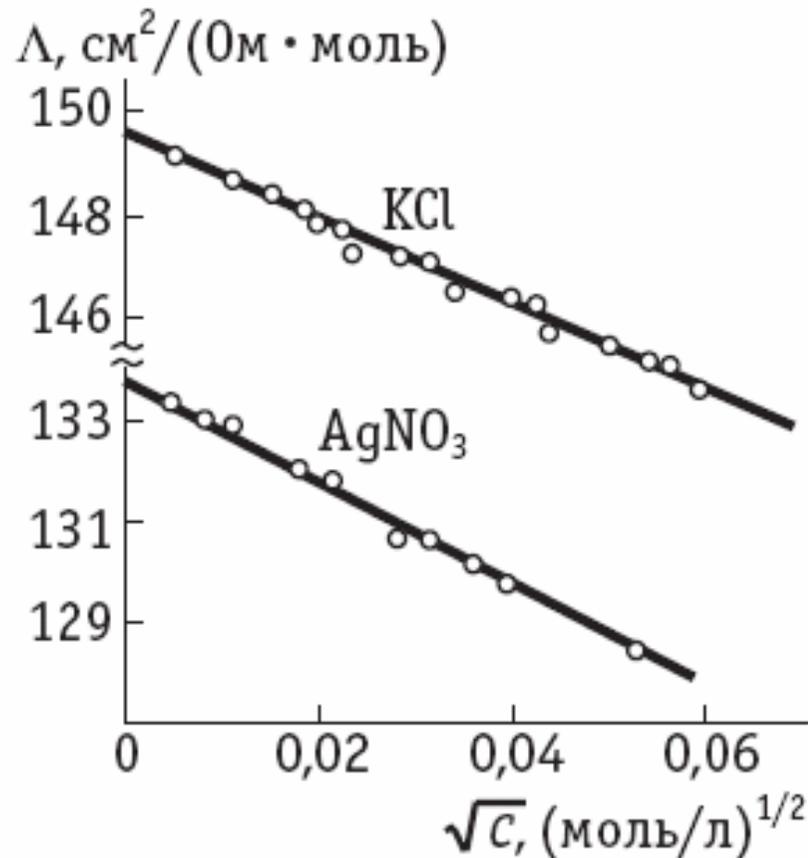
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_o \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера (1,1-электролит)

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\text{э}} + b_{\text{р}} \Lambda^0) \sqrt{c}$$

Электрофоретический эффект

Релаксационный эффект



Интерпретация эффекта Вина

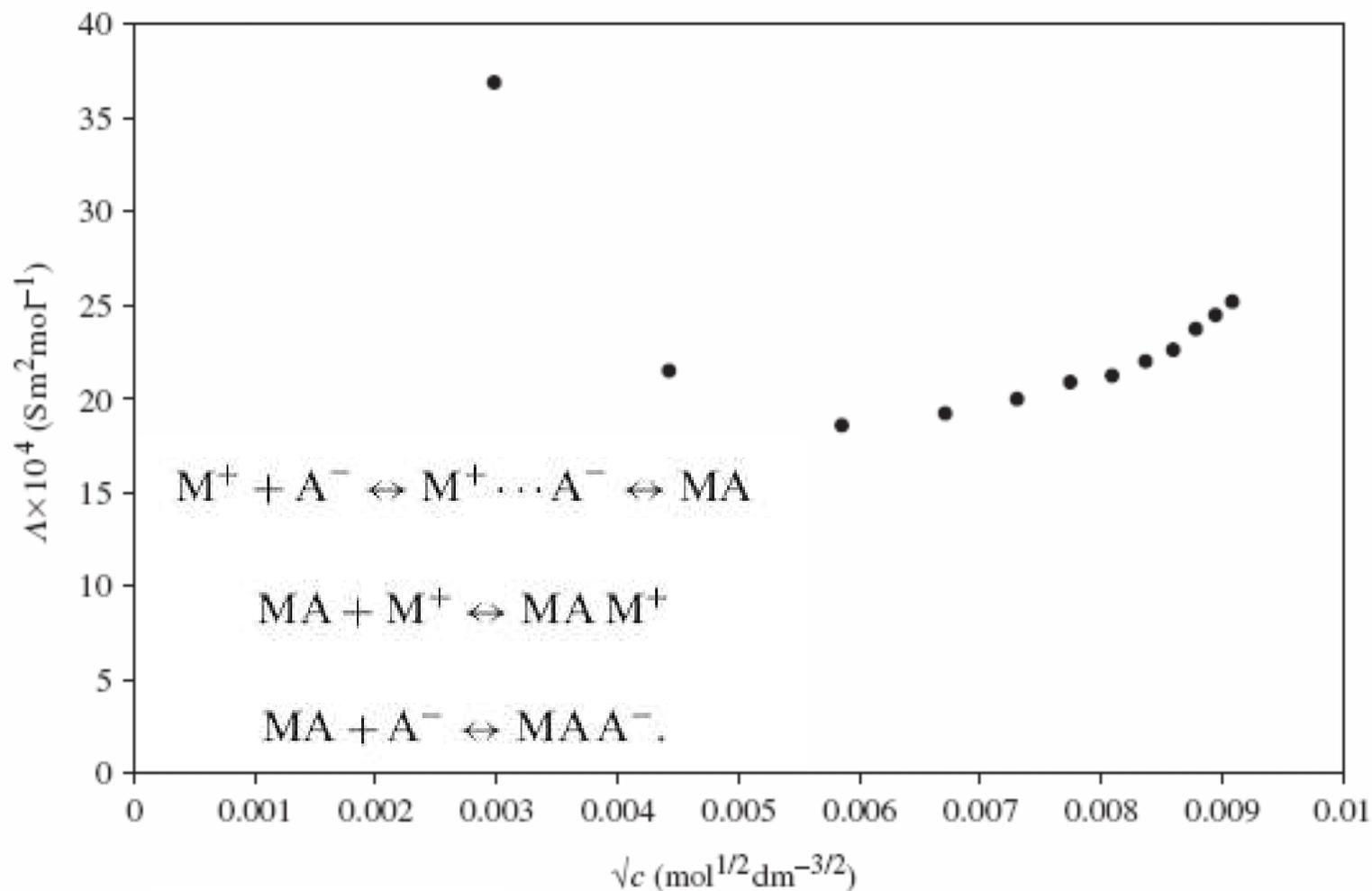
$$u_i X \tau > 1/\kappa$$

и эффекта Дебая-Фалькенгагена

$$\omega > 2\pi/\tau$$

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля X и высоких частотах переменного тока ω ; τ – время релаксации ионной атмосферы)

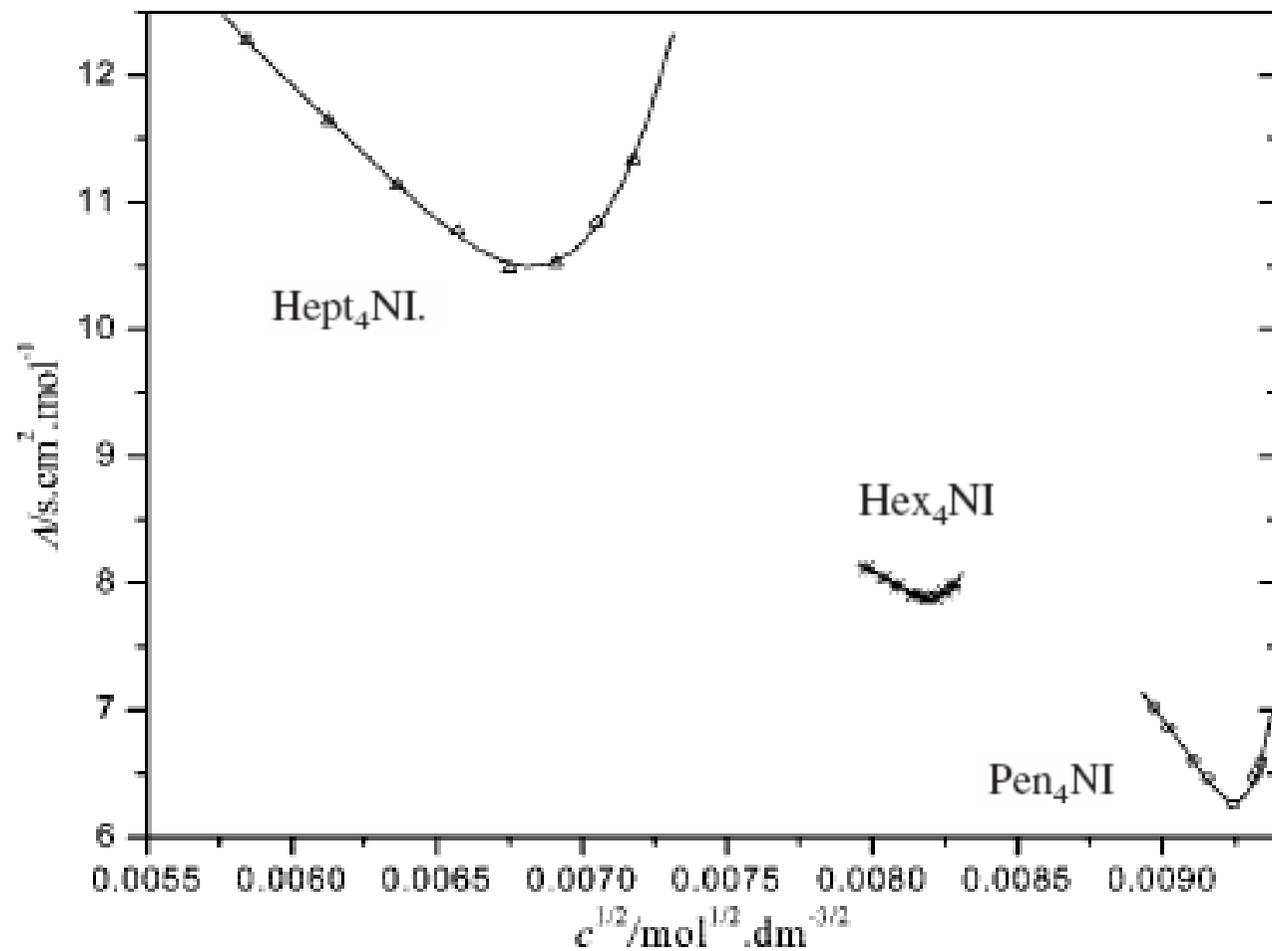
Ионная ассоциация в неводных средах – рост электропроводности при образовании «тройников»



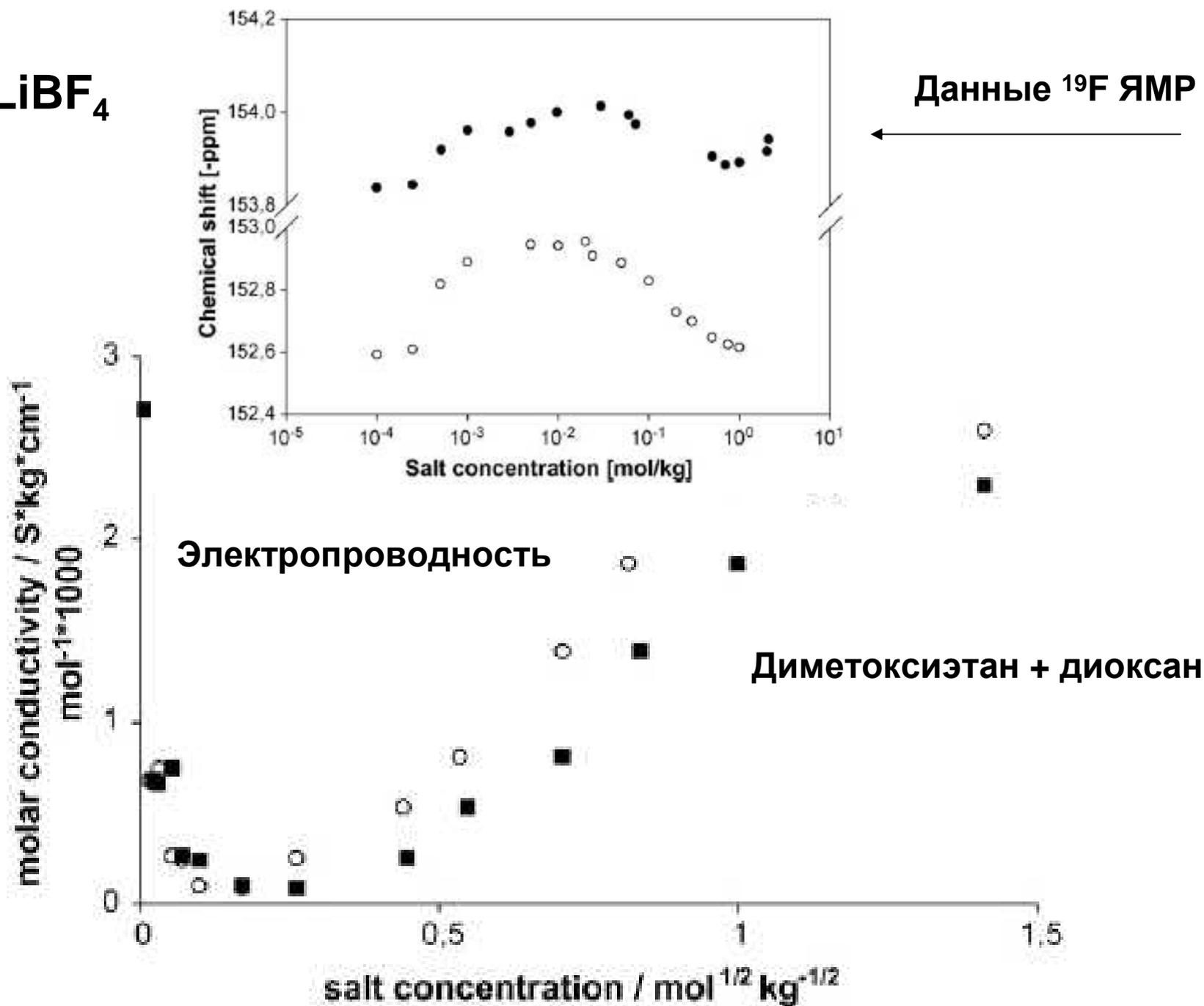
Λ vs. √c of NaI in pure THF at 298.15 K.

Образование «тройников» в серии иодидов

Диоксан + тетрагидрофуран



LiBF₄



Как выбирать ионные радиусы для расчетов по Дебаю-Хюккелю-Онзагеру?

- не меньше кристаллографических
- обычно не больше стоксовских

В исследовательской практике – только на основании совместного анализа данных по электропроводности и коэффициентам активности.

В пользовательских расчетах – с проверкой по всем доступным справочным данным для соответствующего электролита.

“**Kielland parameter**” (усредняется по аниону и катиону)

$a(\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-) = 3.0 \text{ \AA}$, $a(\text{ClO}_4^-) = 3.5 \text{ \AA}$, $a(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}, [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}, [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}, \text{BDS}^{2+}) = 4.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Cd}^{2+}, \text{Sr}^{2+}) = 5.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) = 6.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Mg}^{2+}) = 8.0 \text{ \AA}$ and $a(\text{La}^{3+}) = 9.0 \text{ \AA}$.

**J. Kielland, Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions.
J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 1675-1678.**

