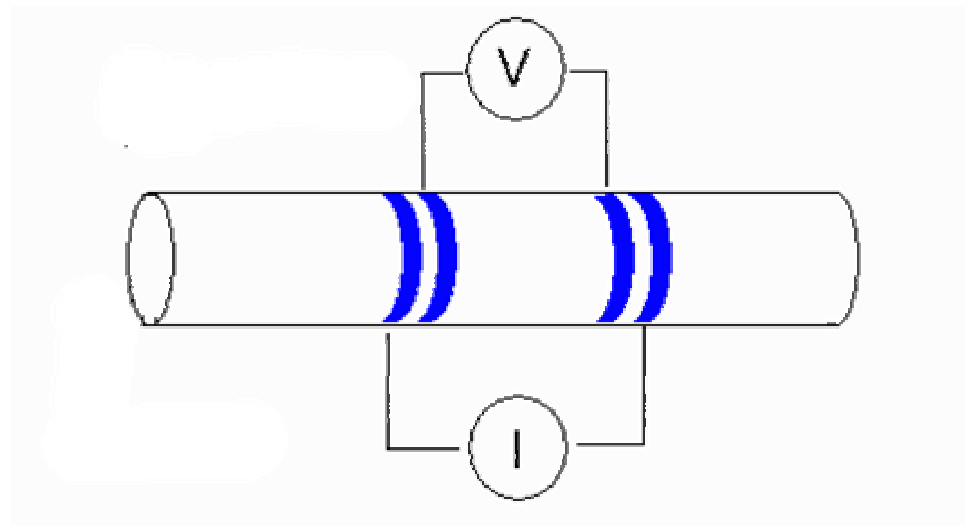
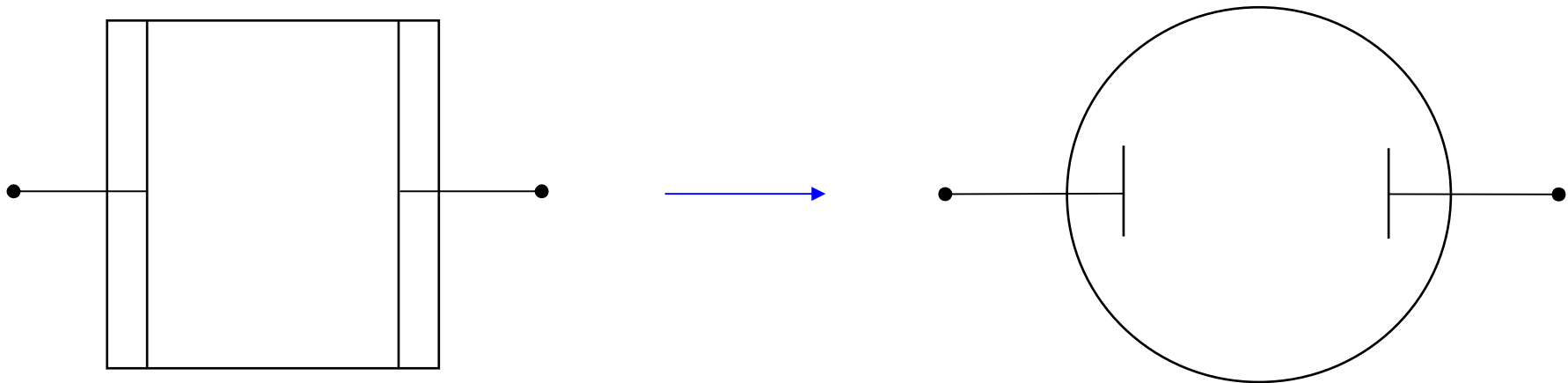


# Неравновесные свойства растворов электролитов

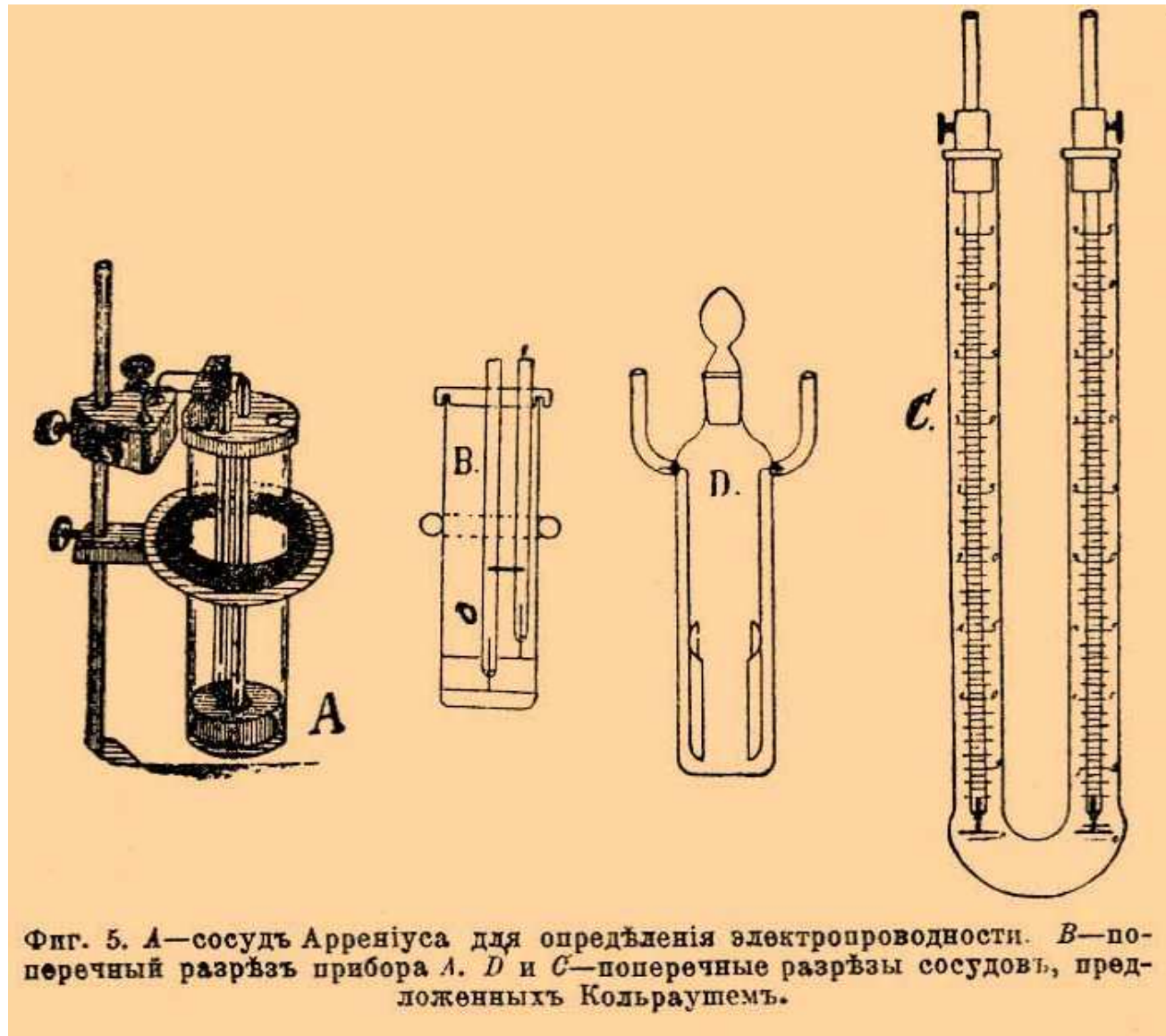
- Зависимость электропроводности растворов от концентрации электролита и природы растворителя
  - экспериментальные факты
  - модельные описания
- Эффекты Вина и Дебая-Фалькенгагена
- Аномалии при высоких концентрациях: ионные тройники
- Взаимосвязь моделей и модельных параметров при описании сольватации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

# Ячейки для измерения электропроводности



**Двух- и четырехэлектродные измерения; на переменном или постоянном токе**

# Ранние конструкции ячеек



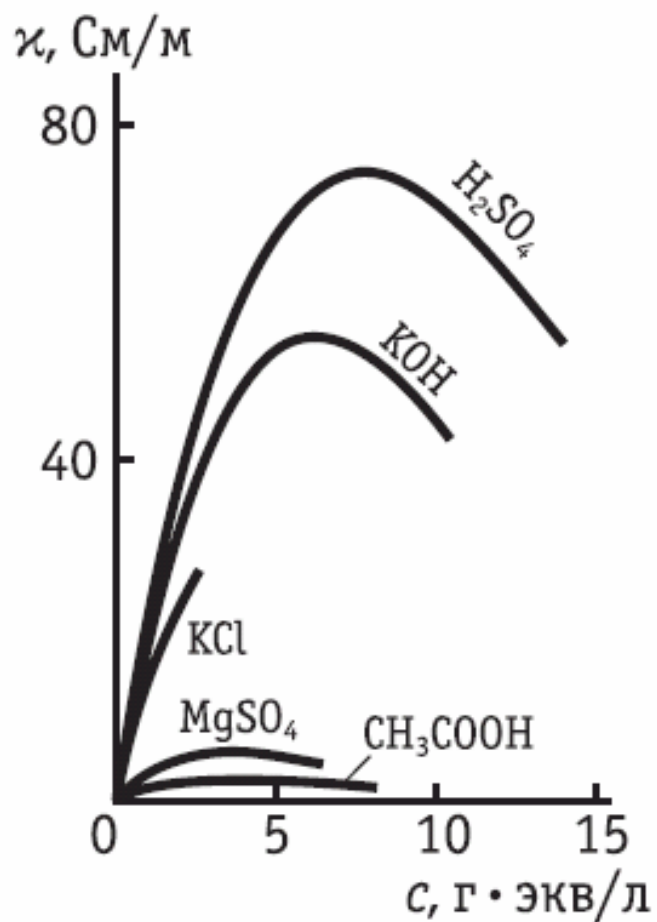
# Электропроводность

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:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \begin{matrix} \lambda_+ = Fu_+ \\ \lambda_- = Fu_- \end{matrix}$$

электрические подвижности

коэффициенты диффузии:

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

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

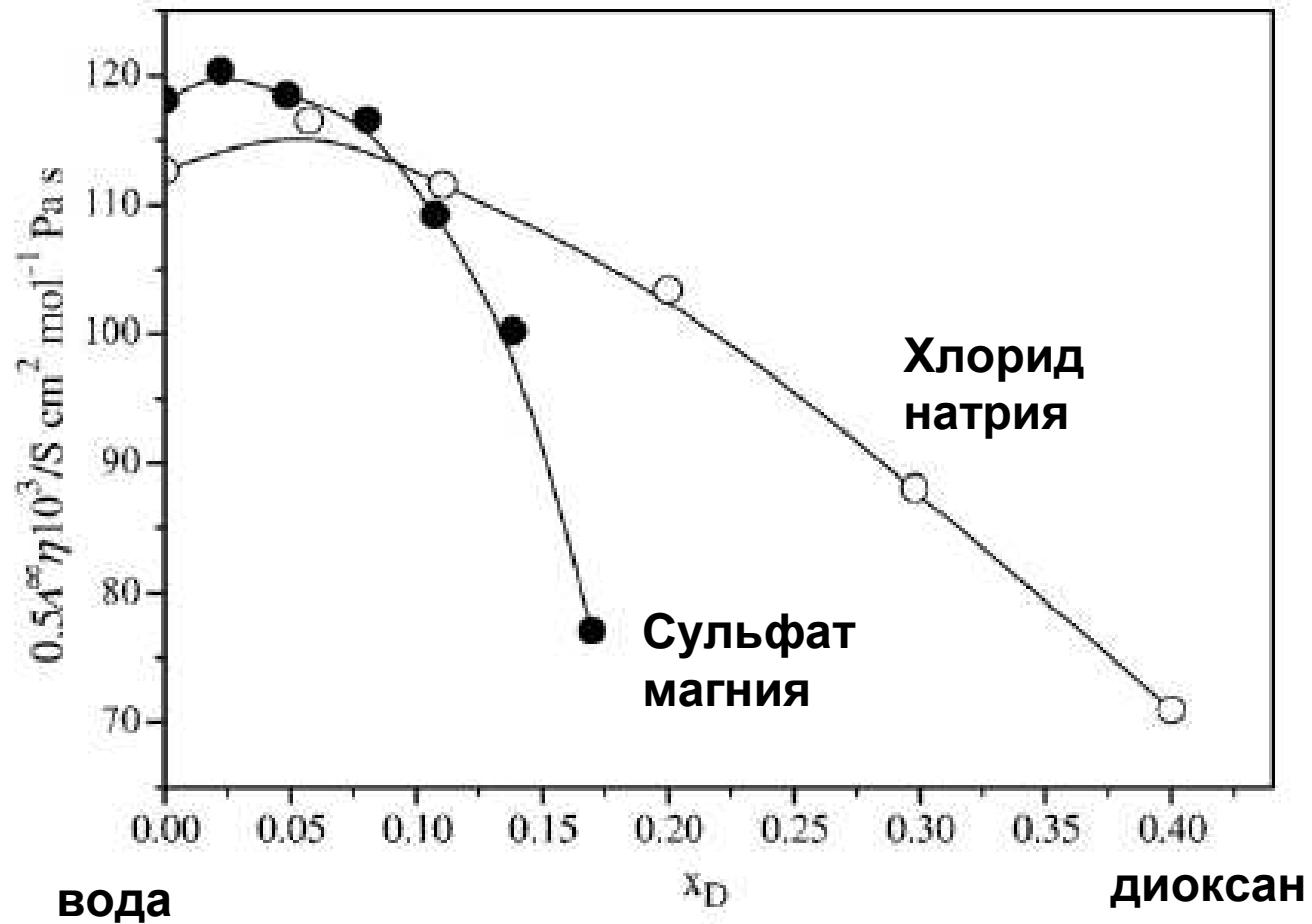
Правило Вальдена-Писаржевского 5

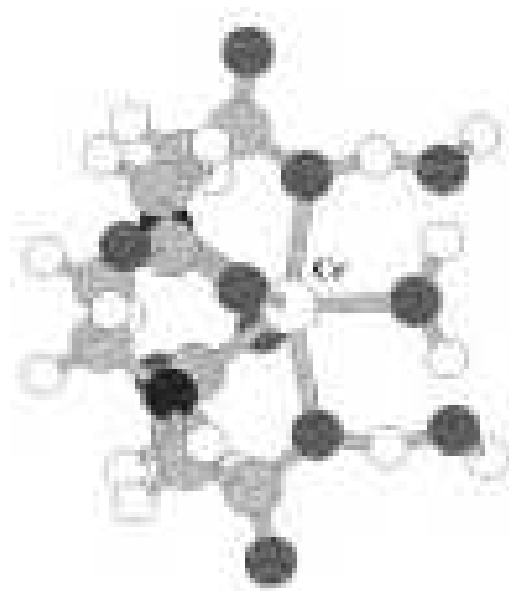
$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

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

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

## 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]<sup>-</sup>  
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 <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
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 <sub>2</sub> 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 <sup>+</sup>	225	315	349,8	441,4	630
OH <sup>-</sup>	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 <sup>+</sup>	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na <sup>+</sup>	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K <sup>+</sup>	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb <sup>+</sup>	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs <sup>+</sup>	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:  $|z_i| e_0 X$

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

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

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

электропроводность ионной атмосферы с радиусом  $1/\kappa$  **=**

снижение электропроводности центрального иона из-за торможения ионной атмосферой

## Релаксационный эффект

Смещение центра ионной атмосферы →

Ослабление поля  $X - \Delta X$

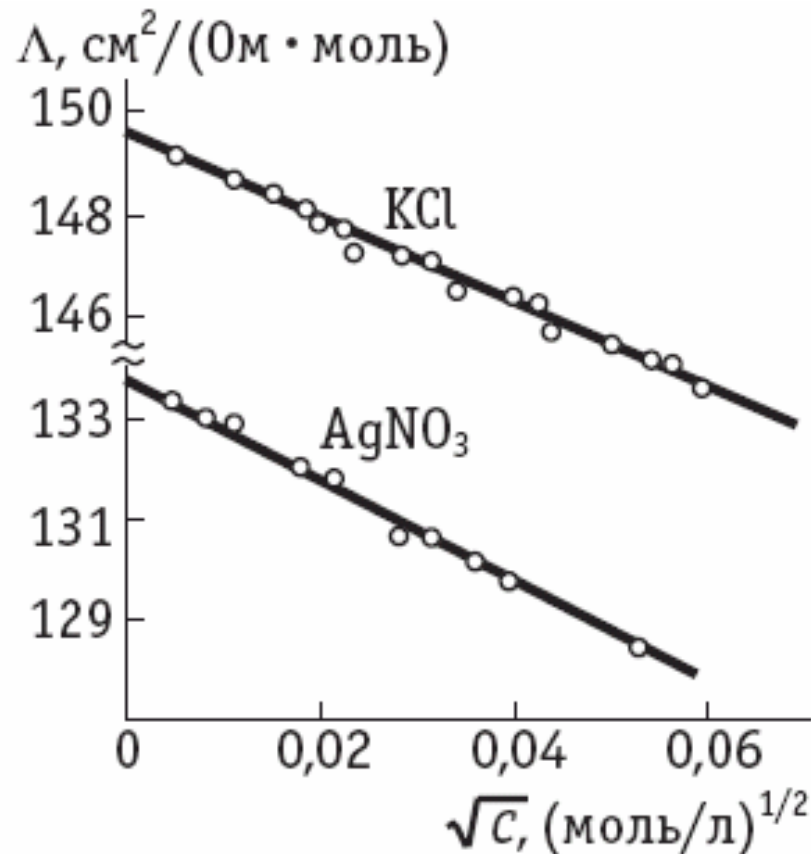
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_o \sqrt{c}) \left( 1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

## 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

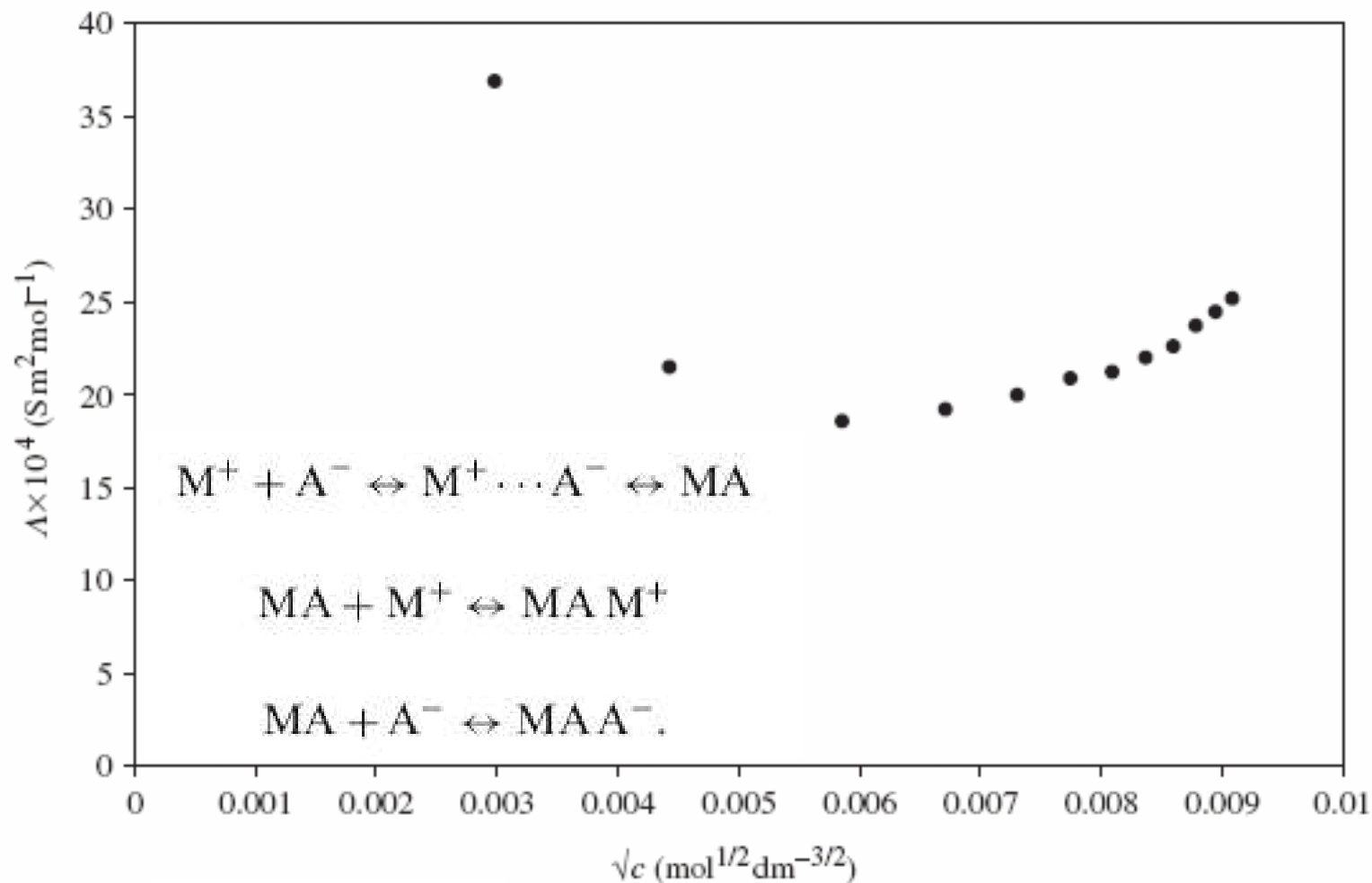
$$u_i X \tau > 1/\kappa$$

### и эффекта Дебая-Фалькенгагена

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

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля  $X$  и высоких частотах переменного тока  $\omega$ ;  $\tau$  – время релаксации ионной атмосферы)

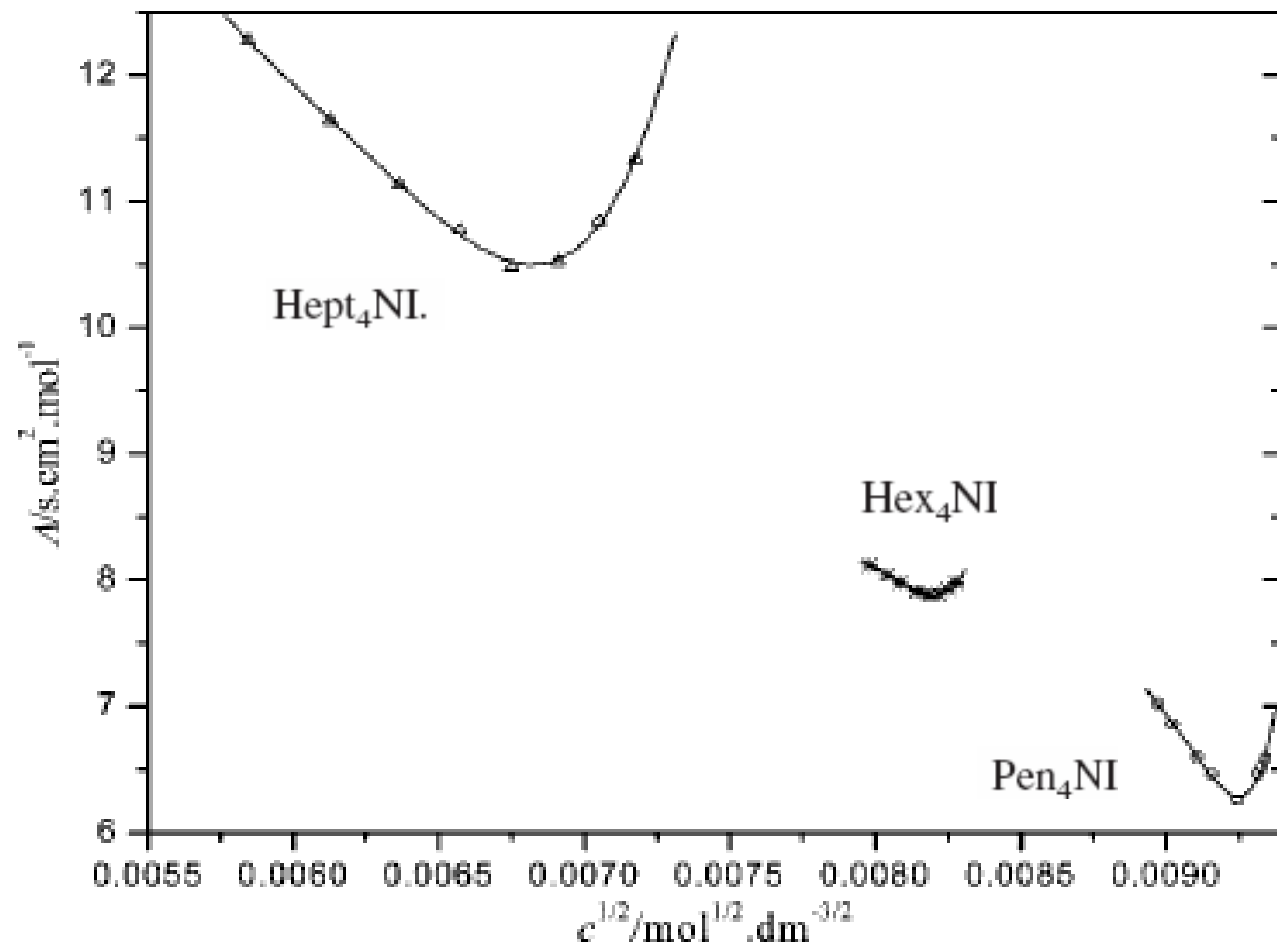
# Ионная ассоциация в неводных средах – рост электропроводности при образовании «тройников»



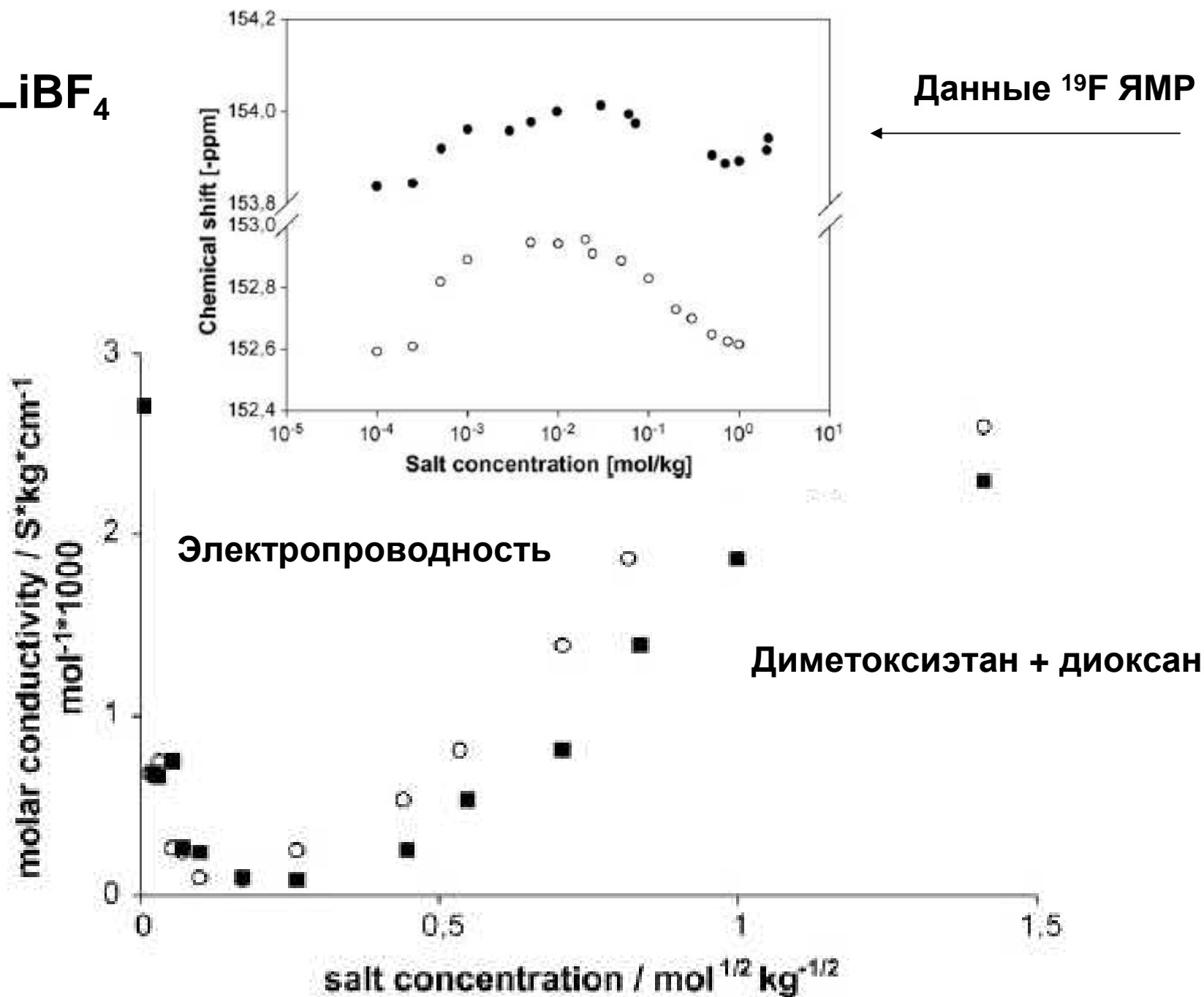
Λ vs. √c of NaI in pure THF at 298.15 K.

# Образование «тройников» в серии иодидов

Диоксан + тетрагидрофуран



**LiBF<sub>4</sub>**



## 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.**

