

# История электрохимии. 5. Электропроводность

Первые количественные результаты: Гитторф, Кольрауш

Аномальная электропроводность (Каблуков)

Стандартизация методик

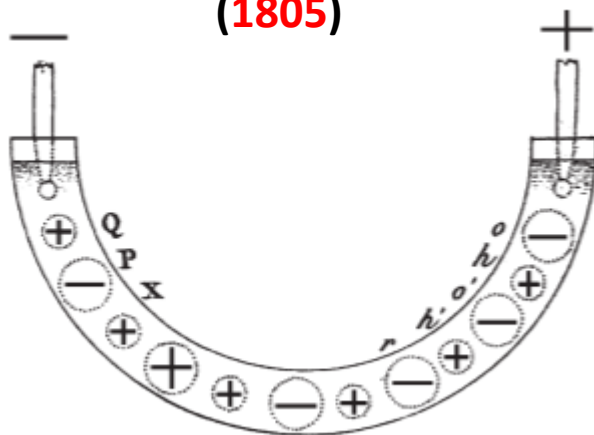
Стоксовские модели

Исследования неводных растворов

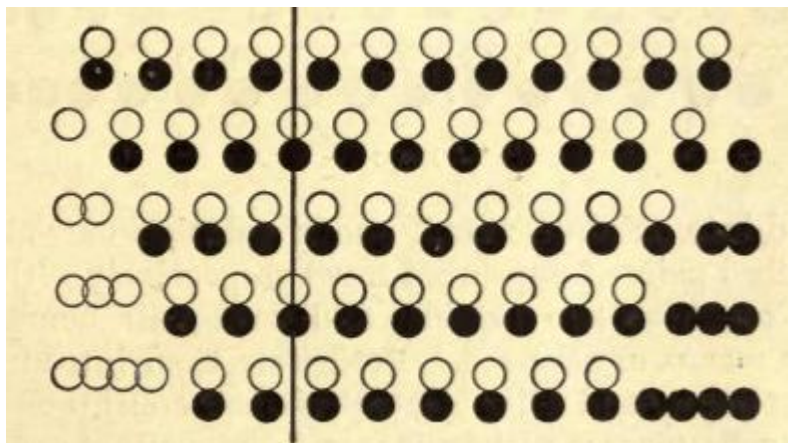
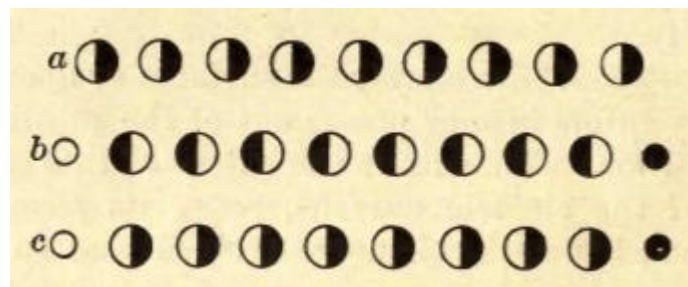
Модель Онзагера

Эффекты Вина и Дебая-Фолькенгагена

**Grothuss mechanism**  
**(1805)**



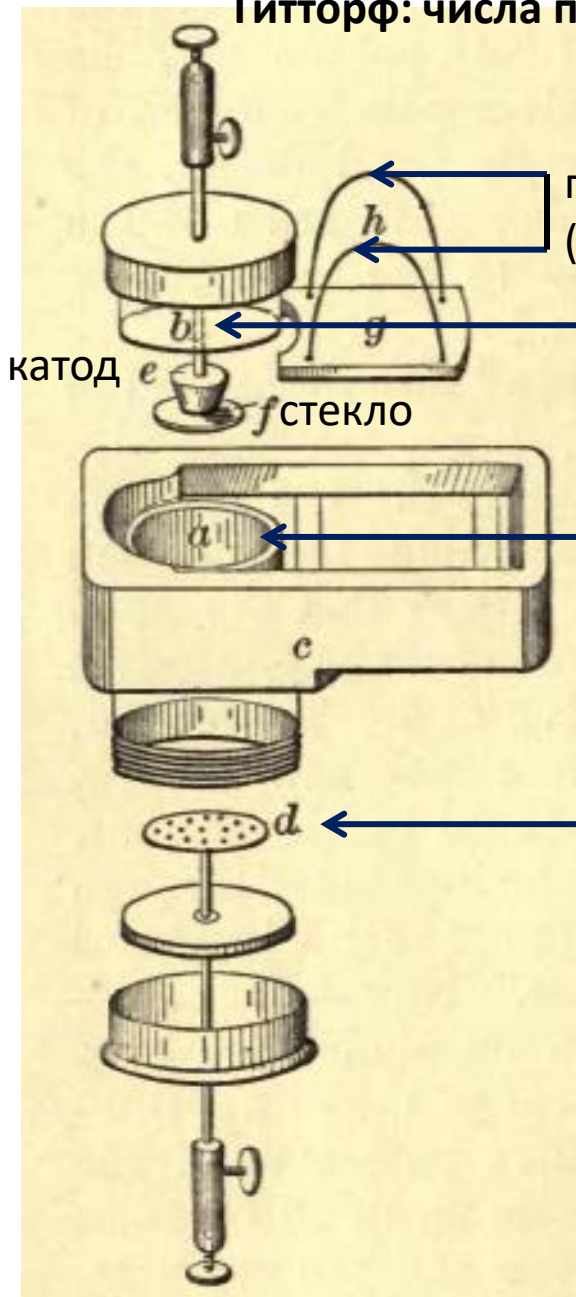
**Hittorf (1853):** изображение этого эстафетного механизма



Poggendorff's Annalen, 89 (**1853**) 177

**Johann Wilhelm Hittorf**  
(1824 –1914)

# Гитторф: числа переноса

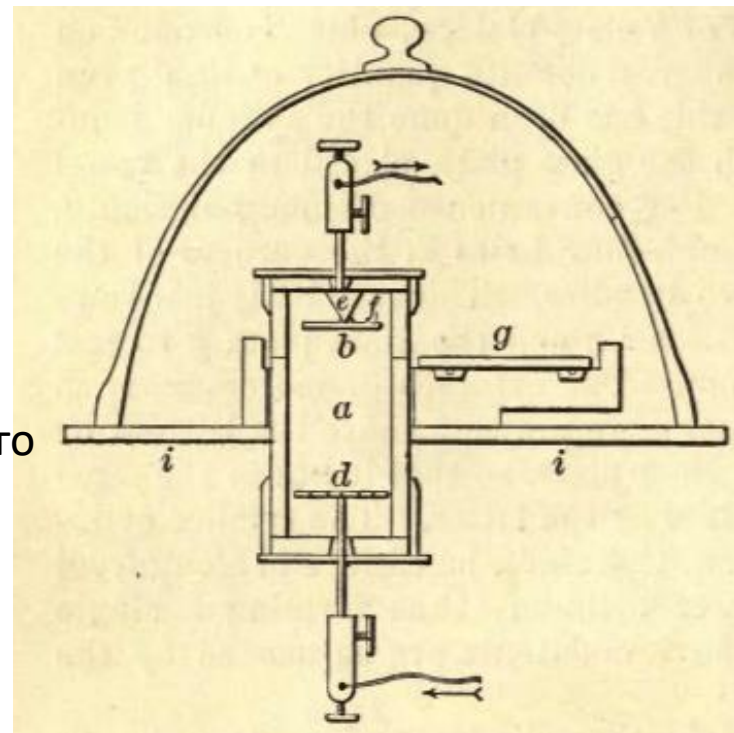


проволока  
(держатель)

катод *e*  
*f* стекло

две части стеклянного  
цилиндра ( $a > b$ )

анод (металл тот же,  
что выделяется на катоде)



Взвешивание металла +  
анализ раствора

Определялись числа переноса  
ионов меди в  $\text{CuSO}_4$ ,  
ионов серебра в  $\text{AgNO}_3$  (в воде  
и спирте),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ,  
ионов железа в  $\text{FeSO}_4$ .



**Александр Степанович Савельев**  
(1820 – 1860)

«О гальванической  
проводимости жидкостей»  
**Ученые записки Казанского университета, 1853**

Измерения проводимости растворов  
серной кислоты, обнаружение вклада  
поляризации электродов.



**Роберт Эмильевич Ленц**  
(1833 -1903)

«О гальваническом сопротивлении  
водных растворов солей водорода,  
калия, натрия и аммония».  
**СПб., типогр. Имп. Акад. Наук, 1878**

Эквивалентная  
электропроводность?



Числа переноса



Скорости  
механического  
движения



Электрические  
подвижности

Методика измерения  
электропроводности:  
платинированная платина

1. Ueber *platinirte* Electroden und Widerstandsbestimmung; von Friedrich Kohlrausch.

1. Bei der Platinirung von Electroden zum Zwecke von Widerstandsbestimmungen, welche ich mit den Herren Holborn und Diessehorst ausführte, gebrauchten wir die von dem Herren Lummer und Karlbäum für ihre bolometrischen Zwecke ausgemittelte Lösung. Dieselbe besteht aus 1 Platinchlorid und 0,008 Bleiacetat in 30 Wasser.

Die Anwendung dieser Lösung ist nicht nur wegen der Sicherheit, mit welcher der Niederschlag als matter, tief schwarzer Platinmohr entsteht, angenehm, sondern es fiel uns an den so behandelten Electroden das, trotz ihrer durch den Zweck gebotenen geringen Oberfläche besonders gute Tonminimum bei der telephonischen Widerstandsmessung auf. Die Erscheinung hängt offenbar mit der Aggregatform des Platinmohrs zusammen, welche unter der Mitwirkung des gelösten Bleies entsteht. Die bekannte räthselhafte Verschiedenheit, mit welcher die eine Platinchloridlösung schlecht, eine andere regelmäßig gut platinirt, darf man nun wohl sicher darauf zurückführen, dass die letztere die geeignete Verunreinigung durch ein anderes Metall (Zink, Kupfer, Blei) enthielt.

Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte zu Ergebnissen, welche als ein wesentlicher Fortschritt der Wechselstrommethode bei der Messung electrolytischer Widerstände bezeichnet werden dürfen.

Letzteres wird sofort einleuchtend, wenn ich einige Erfahrungen mittheile. Die 10 cm<sup>3</sup> grossen Electroden in einem Fläschchen, wie ein solches für Widerstandsbestimmung von Wasser oder dergl. gebraucht zu werden pflegt, wurden mit der L.-K.'schen Lösung kräftig platinirt, angewässert und nun dieses Gefäss mit einem anderen von etwa 15 facher Widerstandscapacität, welches mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt wurde wie jenes, in der Brücke mit dem Telephon verglichen, indem die Widerstände beider auf einen Rheostaten zurückgeführt wurden. Die beiden Gefässe standen in demselben Bade. Selbst bei Fällung mit normaler NaCl-Lösung entstand ein zur Einstellung noch brauchbares Minimum, obwohl der Flüssigkeits-



Friedrich Wilhelm Georg  
Kohlrausch (1840 – 1910)

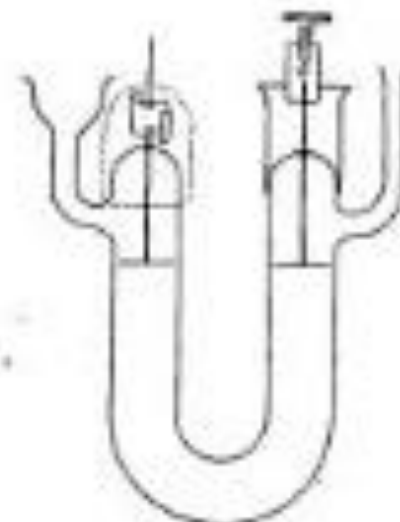
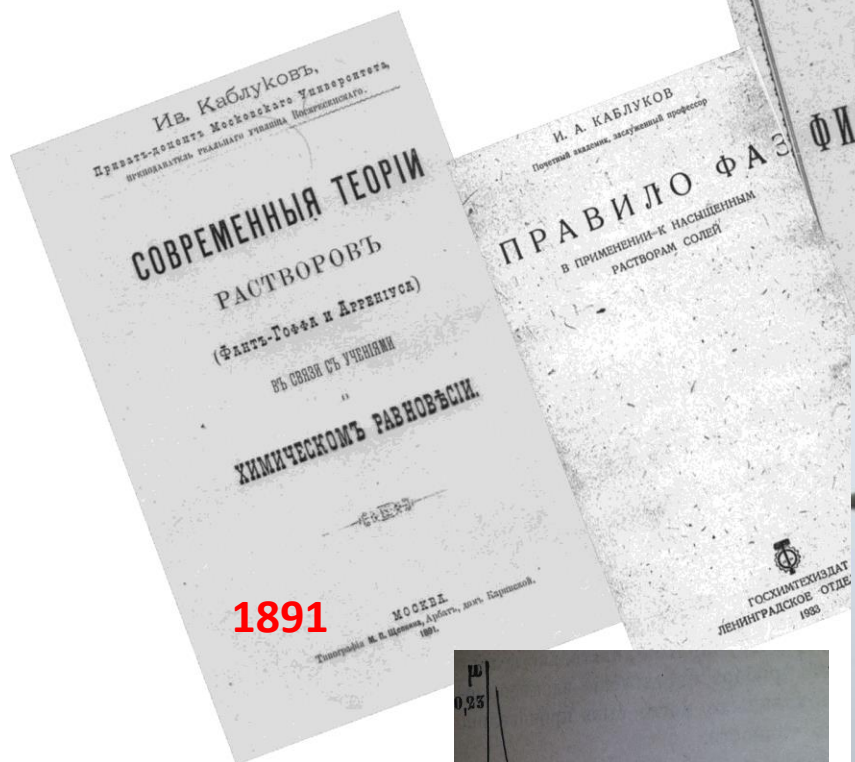


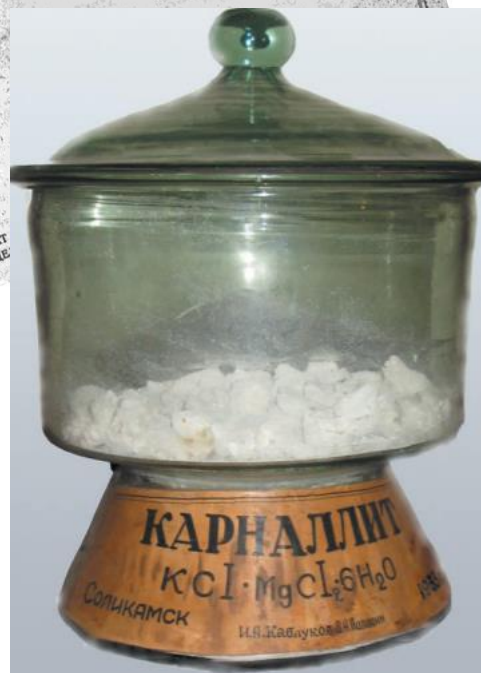
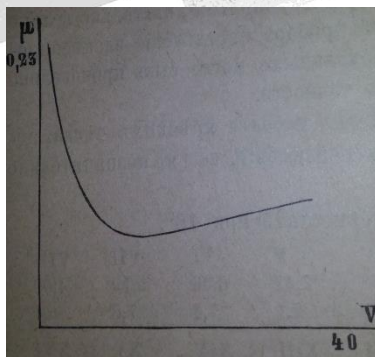
Fig. 1.  
1/2 nat. Grösse.

Annalen der Physik und Chemie  
60 (1897) 315- 322

# «Аномальная электропроводность» растворов кислот в спиртах



1891



Иван Алексеевич  
Каблуков  
(1857-1942)

И.А. Каблуков, Из воспоминаний о химии в Московском университете с семидесятых годов XIX века, Успехи химии, 1940, том 9, вып. 6, с. 727 – 737.

История неорганической химии в Московском университете, М.: 2009.



**Картина художника Ф.Решетникова  
«Почетный академик И.А.Каблуков  
занимается  
со студентами-стахановцами»**

**И.А.Каблуков с А.В.Раковским,  
В.С.Зайковым, М.Я.Коганом,  
Н.Н.Петиним**



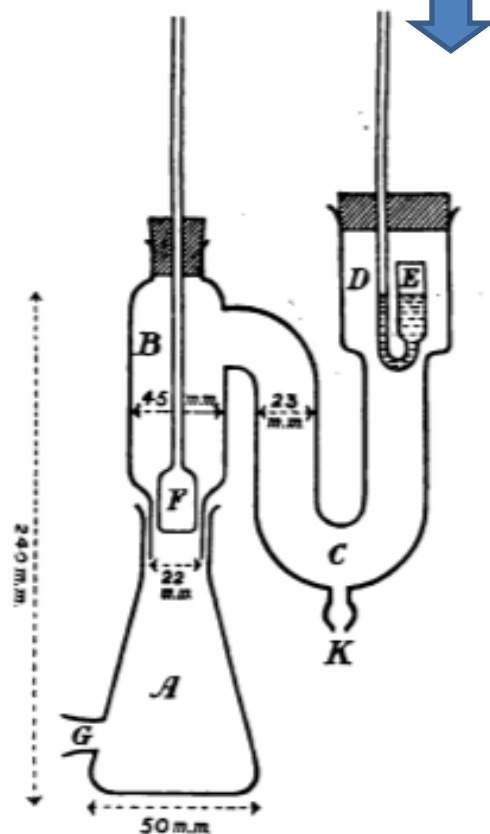
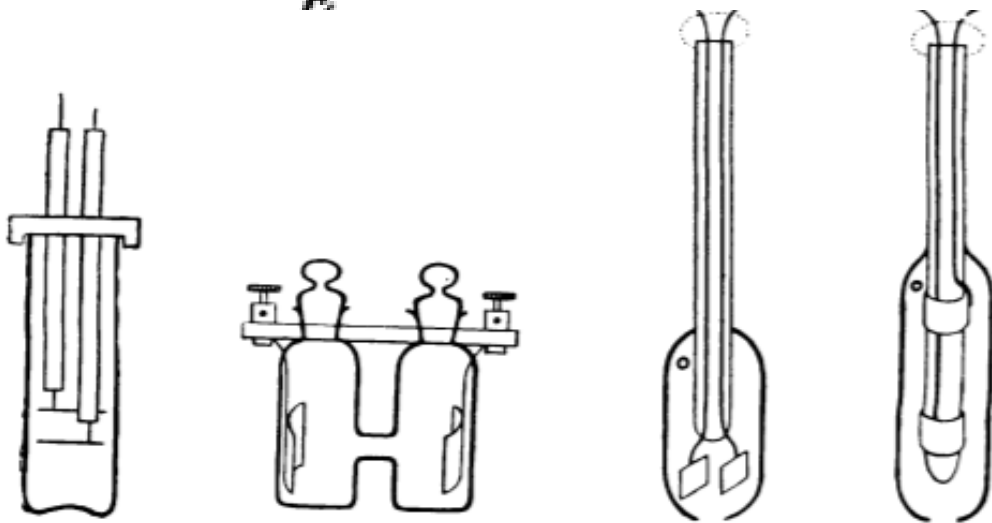
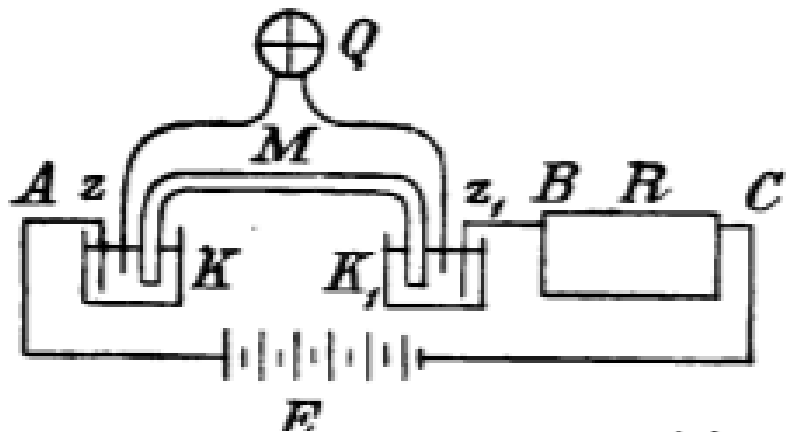
**И.А.Каблуков стал  
прототипом главного  
героя С.Я.Маршака  
«Вот какой  
Рассеянный  
С улицы Бассейной»**

Из учебника Аррениуса (1902):

исследуемый раствор – в мостике M, а в сосудах K и K1 – неполяризуемые цинковые электроды в растворах сульфата цинка.

Развитие методик

Кольрауша и Гитторфа:



Температурные зависимости

Связь с коэффициентами диффузии

Смешанные растворы

Сложные ассоциаты



5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;  
von A. Einstein.

Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius  $P$ ) und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten  $k$ , so erteilt die Kraft  $K$  dem einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit  $v$

$$\frac{K}{6\pi k P}, \quad \text{скорость шарика (Стокс)}$$

und es treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit  $\nu K$  Teilchen hindurch.  
 $\frac{\nu K}{6\pi k P}$  число частиц через единицу площади в единицу времени

Bezeichnet ferner  $D$  den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und  $\mu$  die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion

oder ПОТОК диффузии

$$D \frac{\partial(\mu \nu)}{\partial x} \text{ Gramm} \quad \text{в граммах или}$$

$$- D \frac{\partial \nu}{\partial x} \quad \text{в числе частиц}$$

Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

$$(2) \quad \frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Aus den beiden für das dynamische Gleichgewicht gefundenen Bedingungen (1) und (2) kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen. Man erhält:

Ann. der Physik 17 (1905) 549-560

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}.$$

(1)

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

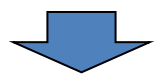
- $\nu$  – концентрация частиц
- $P$  – радиус сферы ( $r_i$ )
- $k$  – коэф. трения ( $\eta$ )
- $K$  – сила

Индекс 0 – «бесконечное разбавление» 4.5

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \text{Уравнение Стокса-Эйнштейна}$$

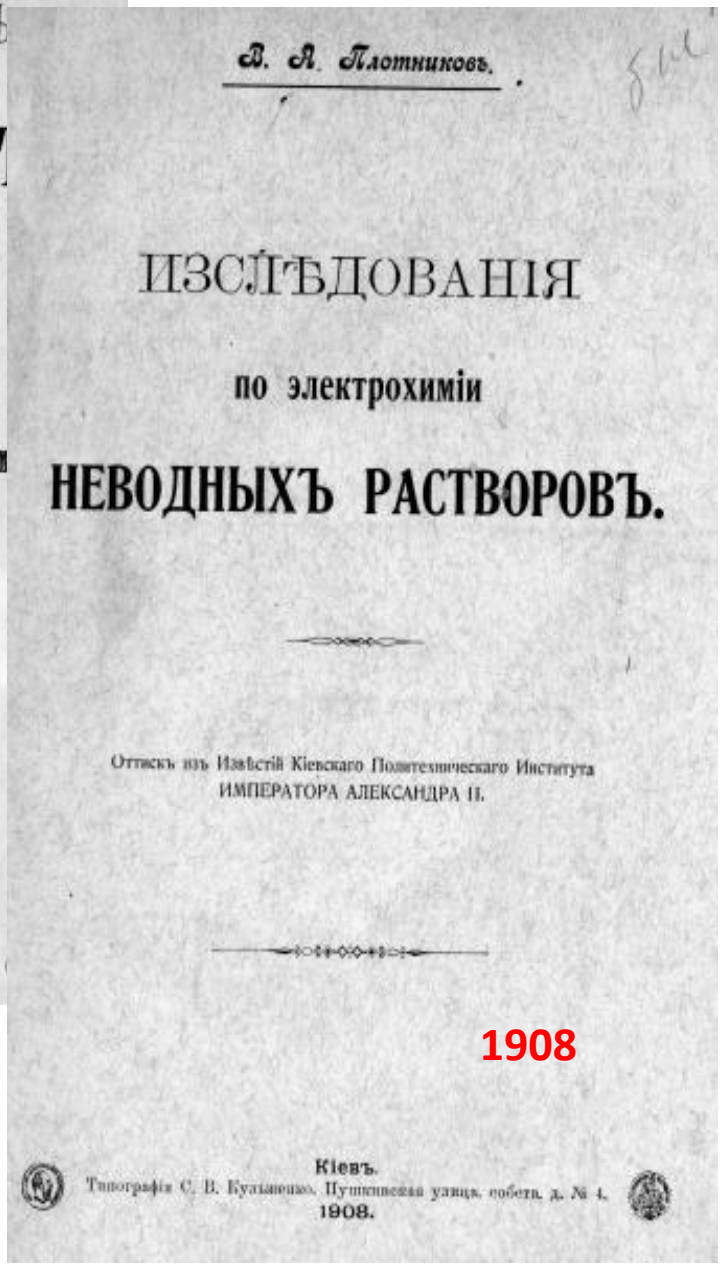
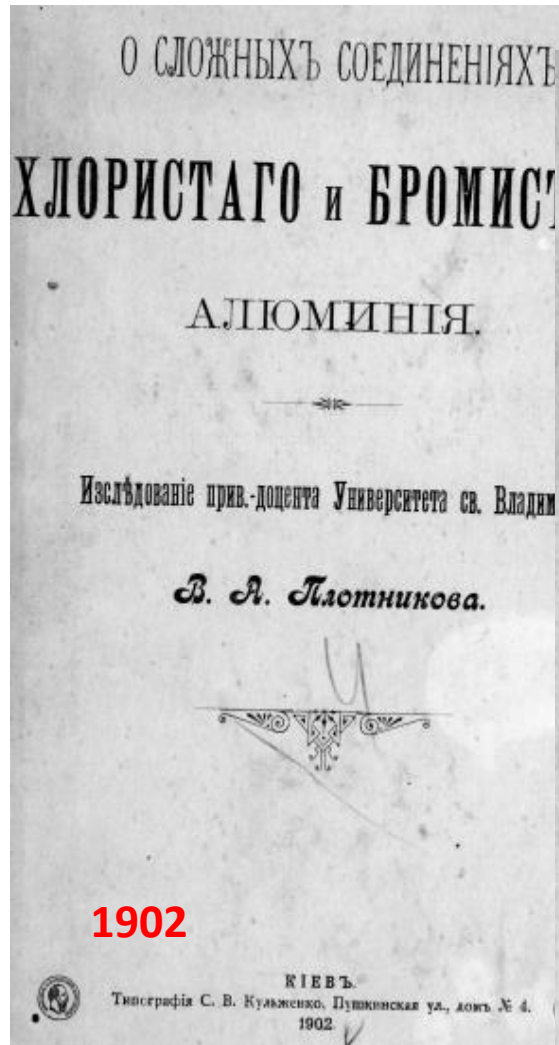
Если силу и скорость выразить через поле (заряженная ч-ца):

$$\frac{\lambda_i^0 X}{F} = \frac{|z_i| e_0 X}{6\pi\eta r_i}$$

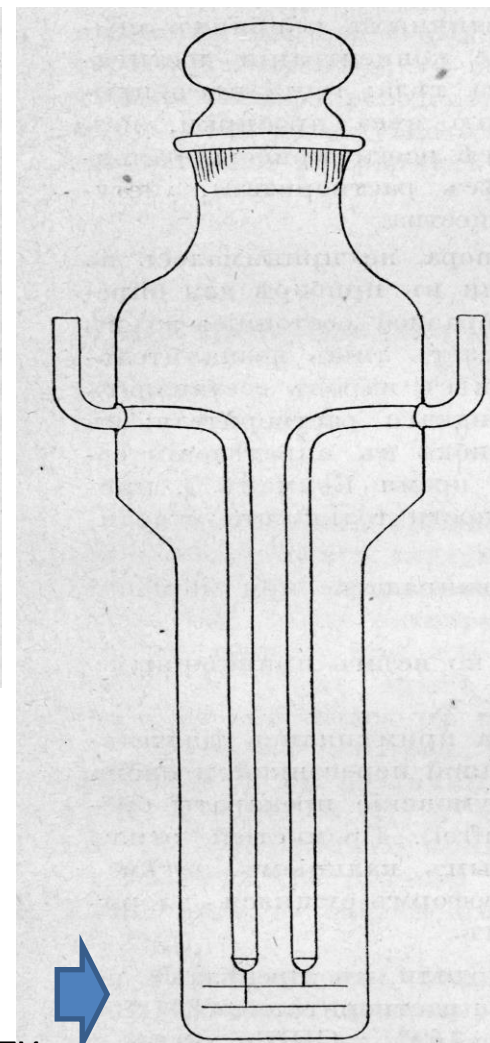
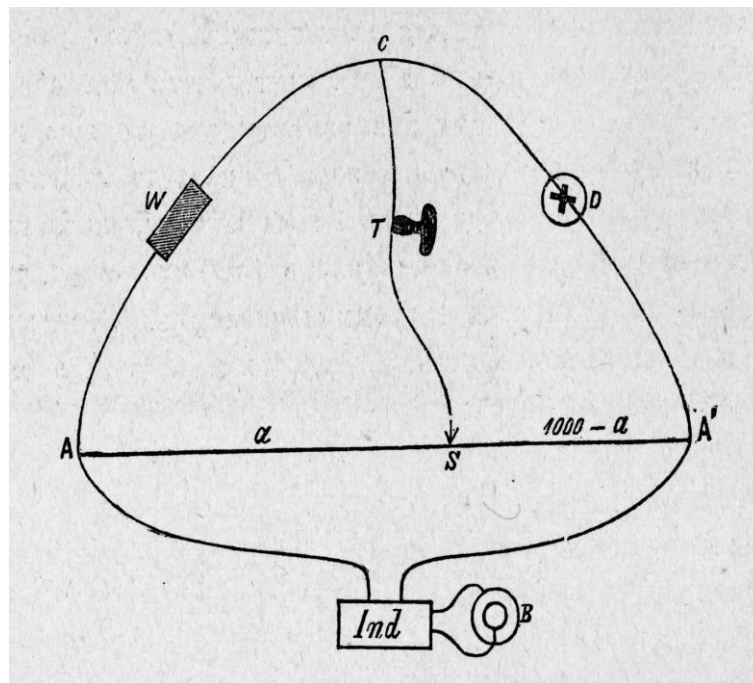
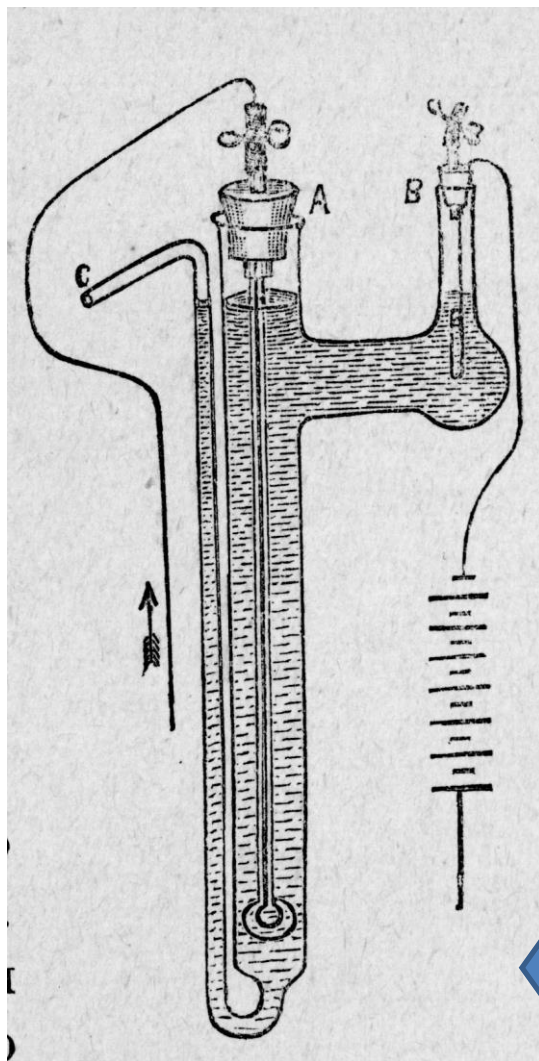


$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Уравнение Нернста-Эйнштейна



**Владимир Александрович  
Плотников  
(1873-1947)**



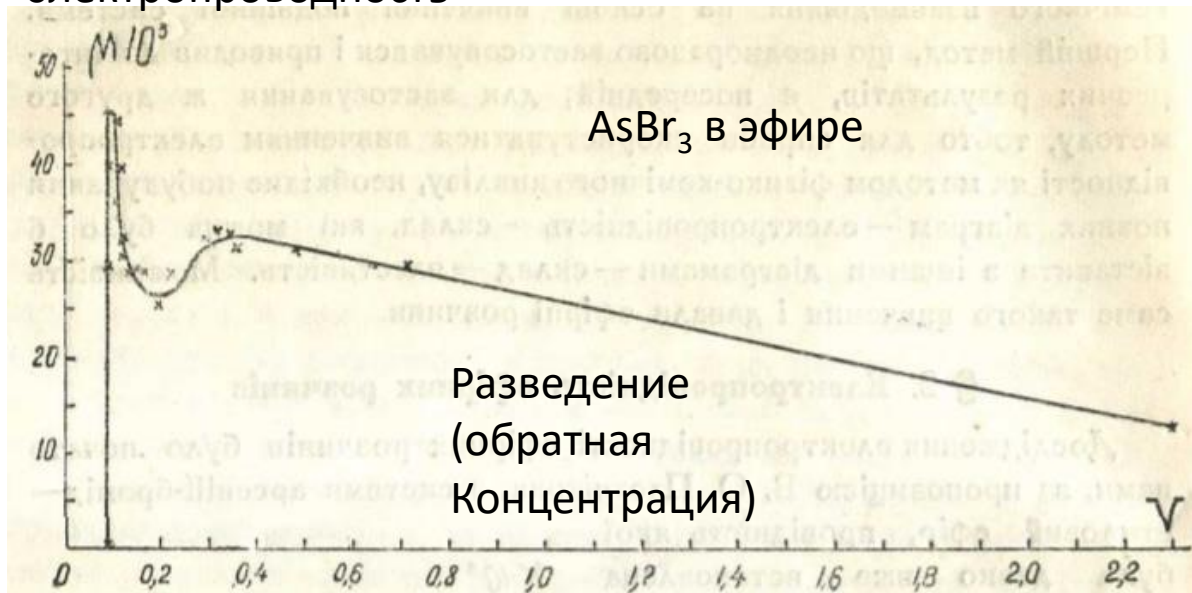
Оборудование В.А. Плотникова:

ячейка Нернста для определения чисел переноса, закрытая ячейка для измерения электропроводности.

растворы  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ , диэтилового эфира,  $\text{ICl}_3$ , иода! в жидком бrome;  
 растворы хлоруксусной кислоты,  $\text{AlBr}_3$ , а также вместе с галогенидами в неполярных растворителях; растворы в  $\text{CS}_2$ .



## Эквивалентная электропроводность



### ? Приоритет в обнаружении ионных жидкостей ?

P. Walden , Ueber die Molekulargrosse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze (1914) Izv Imp. Acad Sci Ser VI 8(6):405–422: **ethylammonium nitrate**

C. Von Schall , Uber Organische und Geschmolzene Salze (1908) Z Elektrochem 14:397-416: **chinolinium-alkyl triiodides**

Plotnikov VA, Conductivity of **ethyl bromide** solutions (1902) Zh RFKhO 34:466-472

Правило  
Вальдена-Писаржевского  
1905-1906 ~ 1904 - 1906



Лев Владимирович  
Писаржевский  
(1874 – 1938)



Павел Иванович Вальден  
<Paul Walden>  
(1863 – 1957)



Александр Николаевич Саханов  
(1886 - 1976 )

1914	Solvents	Diel. const.
	Aniline	6.85
	Mixture: 4 vol. of aniline + 1 vol. of pyridine	8.0
	Quinoline	8.9
	Mixture: 1 vol. of aniline + 1 vol. of pyridine	9.7
	Pyridine	12.56
	Meta-chloraniline	13.35
	Mixture: 2 vol. of pyridine + 1 vol. of acetonitrile	19.7
	Acetonitrile	36.1
	Mixture: 1 vol. of acetonitrile + 1 vol. of water	59.7
	Water	81.7

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



**Lars Onsager**  
(1903 – 1976)

Дебай и Хюкель в рамках модели ионной атмосферы (1923) получили:

$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_1\sqrt{c}$$

1926

Zur Theorie der Elektrolyte. I. *Phys. Z.* **27**, 388–392. Berichtigung, *ibid.* **28**, (1927) 276.

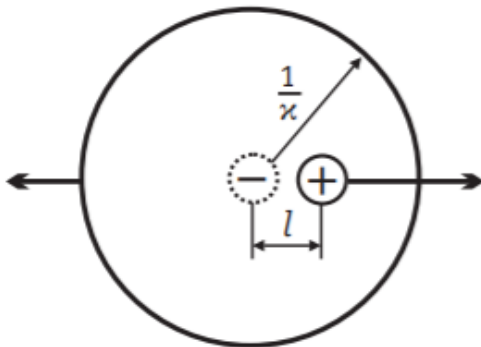
1927

Zur Theorie der Elektrolyte. II. *Phys. Z.* **28**, 277–298.

Report on a revision of the conductivity theory. *Trans. Faraday Soc.* **23**, 341–349.

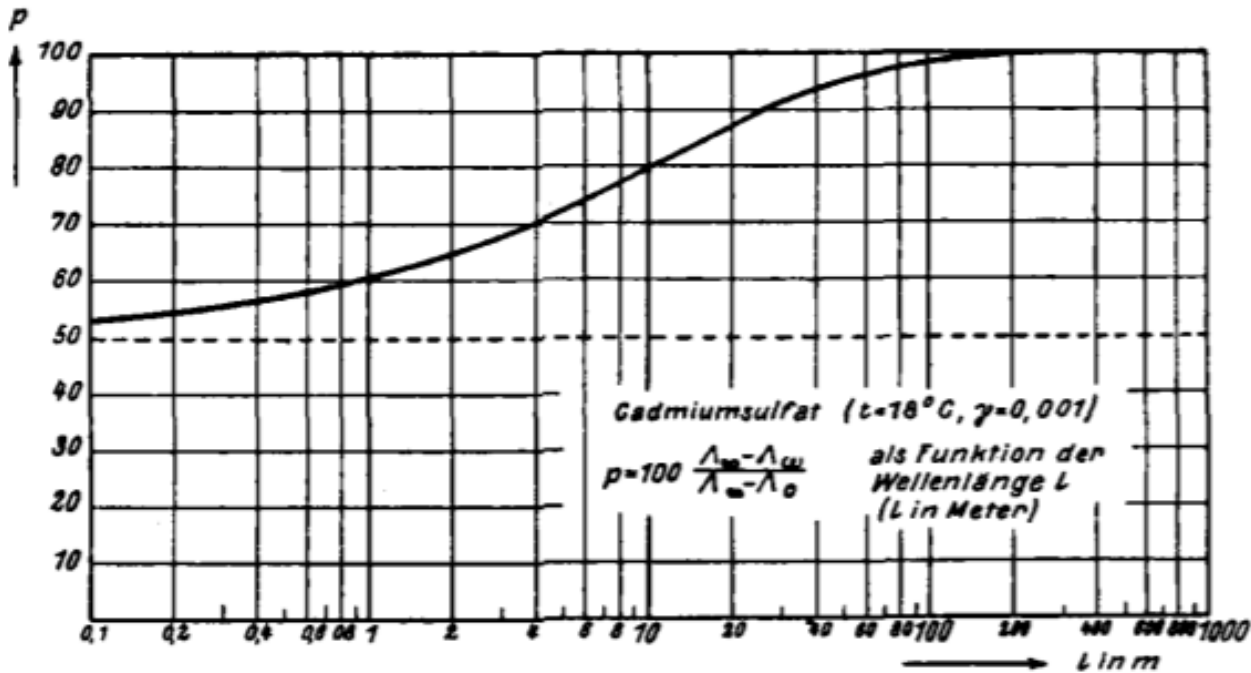
$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p\Lambda^0)\sqrt{c}, \quad \text{Первое приближение Д-Х}$$

$$\Lambda = \Lambda^0 - b_p\Lambda^0\sqrt{c} - 2b_s \frac{\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}} \quad \text{Второе приближение Д-Х}$$



Экспериментальное подтверждение:  
T. Shedlovsky, The electrolytic conductivity of some uni-univalent electrolytes in water at 25°, *J. Amer. Chem. Soc.* 54(1932):1411-1428





**Peter Debye**  
(1884 – 1966)

**Эффект Дебая - Фалькенгагена** – повышение электропроводности при высокой частоте (**1928**)

Herren P. Debye und H. Falkenhagen<sup>1)</sup>-Leipzig:

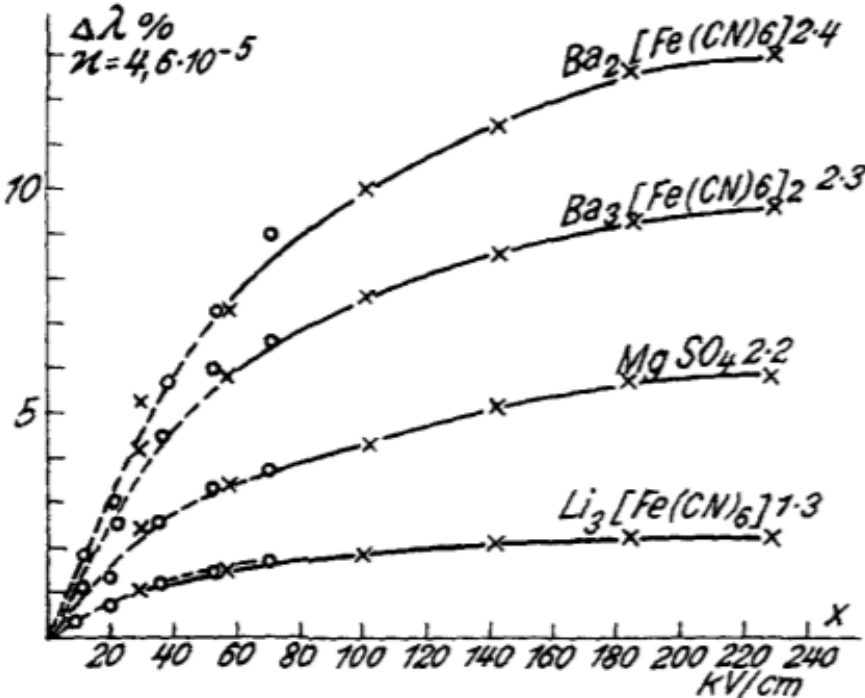
**DISPERSION DER LEITFÄHIGKEIT STARKER ELEKTROLYTE.**

Z. Elektroch. 34 (1928) 562-565

$$\omega > 2\pi/\tau \quad \tau = \frac{1}{2D_i \kappa^2}$$

**Hans Falkenhagen**  
(1895 – 1971)





Max Carl Werner Wien  
(1866 – 1938)

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

Эффект Вина – повышение электропроводности в электрическом поле (1928-29)

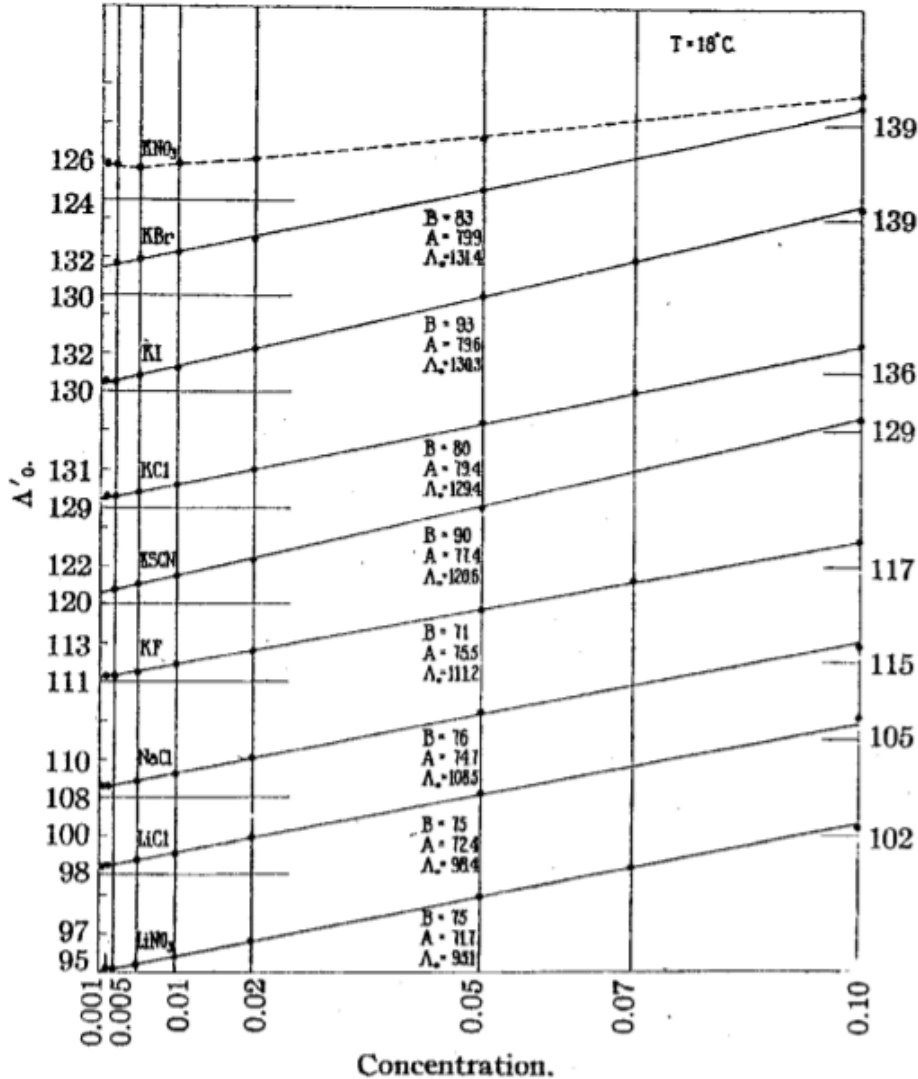
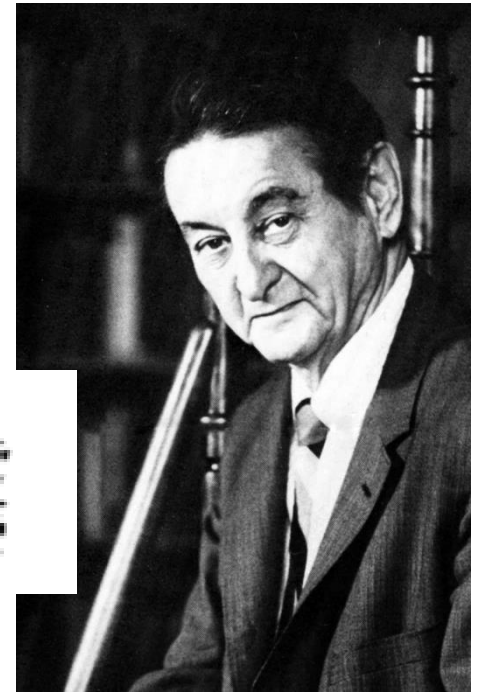
*Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit von Elektrolyten in niedrigeren Feldern; von Max Wien*

Salz	$\kappa = 2,3 \cdot 10^{-5}$		$4,6 \cdot 10^{-5}$		$9,2 \cdot 10^{-5}$	
	$10^4 m$	$\Delta \lambda_g \%$	$10^4 m$	$\Delta \lambda_g \%$	$10^4 m$	$\Delta \lambda_g \%$
$K_3(FeCy_6)$	1,5	2,5	3,1	3,2	6,4	4,3
$Li_3(FeCy_6)$	1,9	2,7	3,7	3,7	7,5	5,5
$K_4(FeCy_6)$	1,4	—	2,9	(3,7)	6,4	6,1
$MgCrO_4$	2,1	4,0	4,2	4,4	8,7	7,4
$MgSO_4$	2,0	4,0	4,2	6,9	8,9	9,0
$Ba_3(FeCy_6)_2$	1,6	6,2	3,3	10,3	7,2	14,2
$Ba_2(FeCy_6)$	1,6	(6,9)	3,5	12,2	7,7	19,8

# AN EQUATION FOR ELECTROLYTIC CONDUCTANCE

BY THEODORE SHEDLOVSKY

J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 1405 - 1411



$$\Delta_0 = \frac{\Lambda + \beta \sqrt{C}}{1 - \alpha \sqrt{C}}$$

Онзагер



Theodore Shedlovsky  
(1898 – 1976)

$$\Delta_0 = \frac{\Lambda + \beta \sqrt{C}}{1 - \alpha \sqrt{C}} - BC$$

Шедловский

*B - эмпирическая константа*