

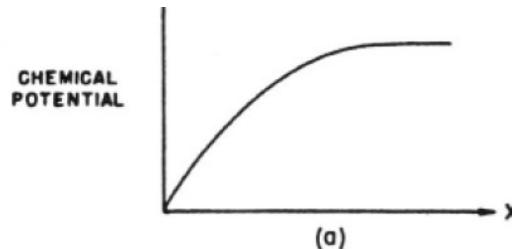
Неравновесные явления в растворах электролитов

Неравновесные явления

Изменение концентрации растворенного вещества

$$j_d = -k_d c_i \text{grad} \mu_i$$

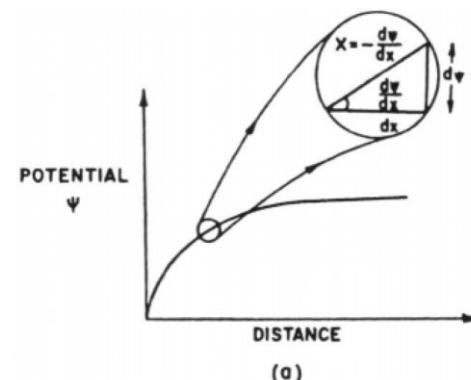
$$k_d = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$



- ← Diffusion flux , J
- Positive chemical potential gradient, $\frac{d\mu_i}{dx}$
- ← Negative gradient, $-\frac{d\mu_i}{dx}$
- ← Driving force for diffusion, F_D

Наложение электрического поля

$$\begin{aligned} j_m &= c_i v_i & v_i &= \frac{z_i}{|z_i|} u_i X \\ X &= -\text{grad } \varphi & \\ j_m &= \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = -\frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \text{grad } \varphi \end{aligned}$$



- Direction of Increasing potential
- ← Direction of electric field $X = -\frac{d\psi}{dx}$
- ← Direction of motion of positive charge

Изменение состава раствора по отношению к равновесному

Химическая реакция (кинетика)

Диффузия

$$j_d = -k_d c_i \operatorname{grad} \mu_i$$

- Одномерная диффузия

$$\begin{aligned} j_i &= -k_d c_i \frac{d\mu_i}{dx} = -k_d c_i \frac{d}{dx} (\mu_i^0 + RT \ln f_i c_i) = -k_d c_i \frac{RT}{f_i c_i} \frac{d}{dx} (f_i c_i) \\ &= -k_d R T \frac{dc_i}{dx} - \frac{k_d R T c_i}{f_i} \frac{df_i}{dx} = -k_d R T \frac{dc_i}{dx} - \frac{k_d R T c_i}{f_i} \frac{df_i}{dc_i} \frac{dc_i}{dx} = -k_d R T \left(1 + \frac{c_i}{f_i} \frac{df_i}{dc_i} \right) \frac{dc_i}{dx} \end{aligned}$$

$$D = k_d R T \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

$$j_d = -D \frac{dc_i}{dx}$$

1855 г.
Первый закон Фика

Diffusion Coefficient D in Units of $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
at Concentration (in molarity)

Electrolyte	0.05	0.1	0.2	0.5
HCl	3.07	3.05	3.06	3.18
LiCl	1.28	1.27	1.27	1.28
NaCl	1.51	1.48	1.48	1.47

Миграция

$$j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \text{grad} \varphi \quad j = j_d + j_m$$

электрическая подвижность $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$

- Движущая сила – градиент электрохимического потенциала

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

- В условиях равновесия: $j_d + j_m = 0$; $\text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi$

$$j_d = -k_d c_i \text{grad} \mu_i = z_i F k_d c_i \text{grad} \varphi \quad j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \text{grad} \varphi \quad j_d = -j_m$$

$$k_d = \frac{u_i}{|z_i|F} \quad D_i = k_d RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right) \xrightarrow{\hspace{2cm}} D_i = u_i \frac{RT}{|z_i|F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

- При бесконечном разбавлении:
- $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F} u_i^0$
- Уравнение Нернста-Эйнштейна**
- (связь коэффициента диффузии при бесконечном разведении с электрической подвижностью)

Диффузионный потенциал

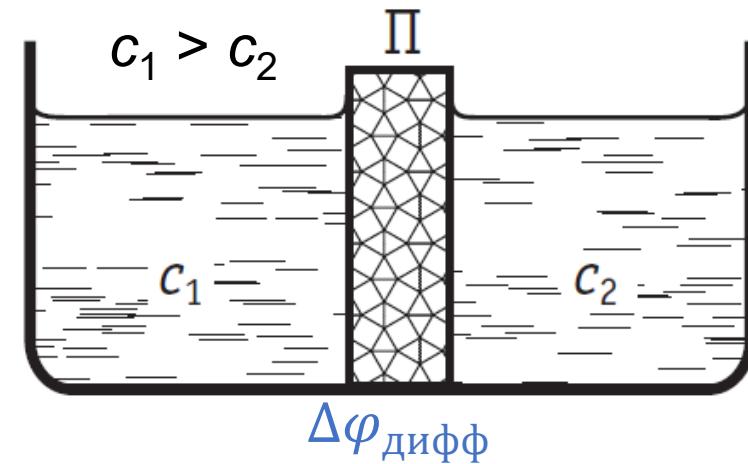
- Коэффициенты диффузии катионов и анионов не равны

$$D_+ < D_-$$

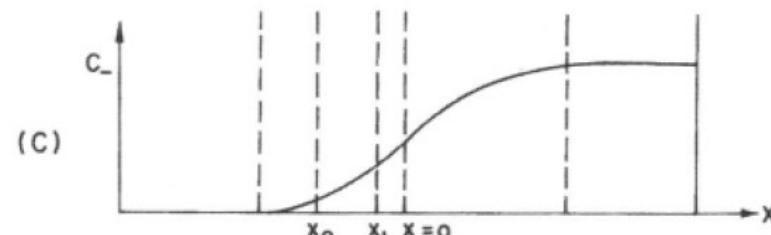
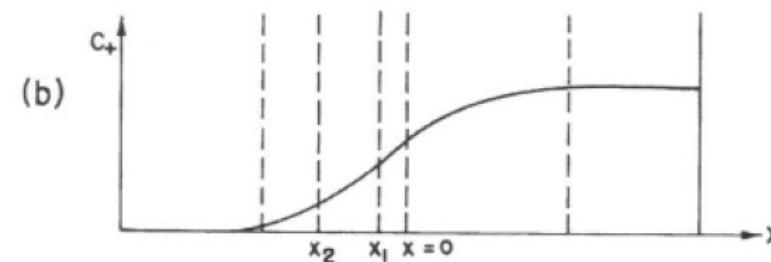
$$j_+ = -D_+ \text{grad}c_+ - \frac{z_+ F}{RT} D_+ c_+ \text{grad}\varphi$$

$$j_- = -D_- \text{grad}c_- - \frac{z_- F}{RT} D_- c_- \text{grad}\varphi$$

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$



$\Delta\varphi_{\text{дифф}}$



Электропроводность

- Сопротивление проводника:
- Удельная электропроводность:
- $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 0.55 \cdot 10^{-5} \text{ См}/\text{м}$ (25 °C)

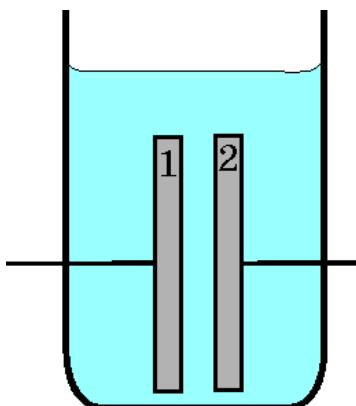
$$R = \frac{\rho l}{S}$$

$$\kappa = \frac{l}{sR}$$

$$\kappa R = \frac{l}{S}$$

постоянная ячейки

Двухэлектродная ячейка



$$U = \Delta E_1 + \Delta E_2 + iR$$

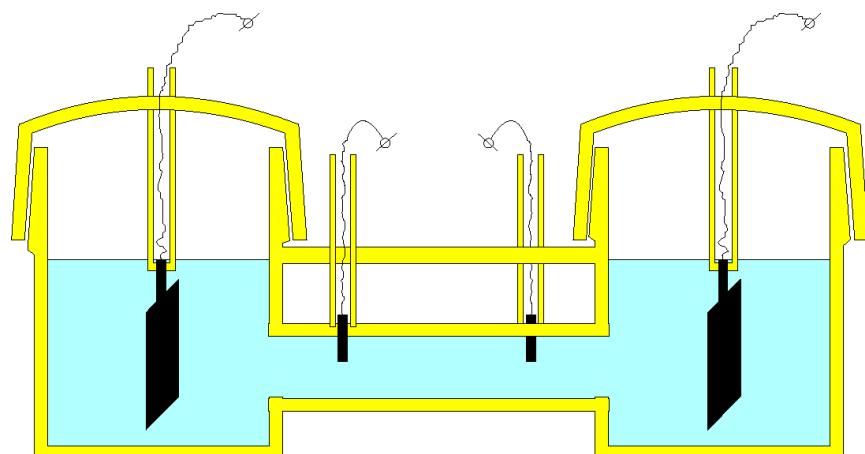
$$\Delta E_1, \Delta E_2 \rightarrow 0$$

$$j_d \rightarrow 0$$

Переменный ток малой амплитуды

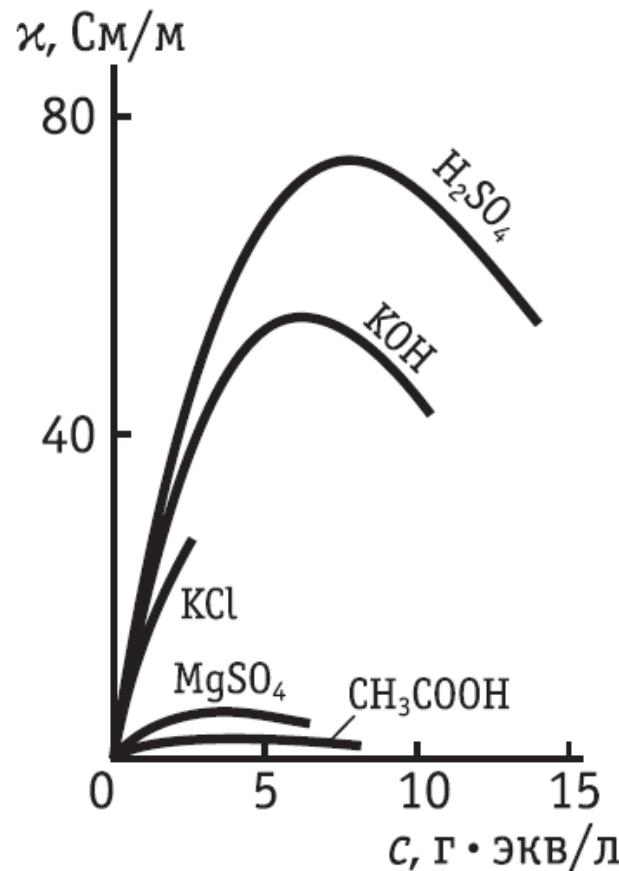
Substance	Type of Conductor	Specific Conductivity (S cm^{-1})
Copper	Metallic	5.8×10^5
Lead	Metallic	4.9×10^5
Iron	Metallic	1.1×10^5
4 M H_2SO_4	Electrolytic	7.5×10^{-1}
0.1 M KCl	Electrolytic	1.3×10^{-2}
Xylene	Nonelectrolyte	1×10^{-19}

Четырехэлектродная ячейка



Зависимость электропроводности от концентрации

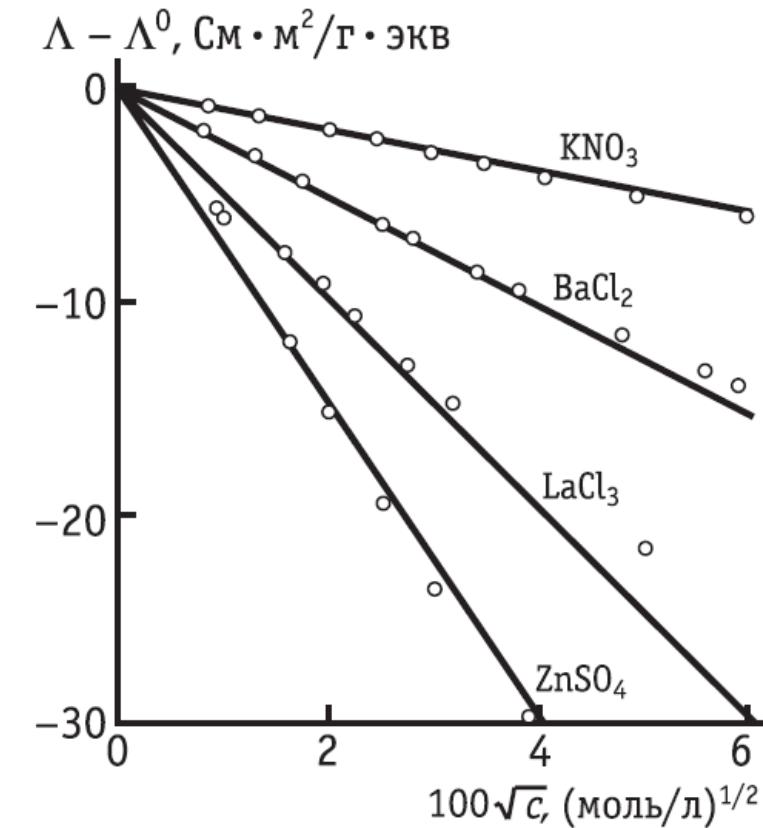
4.3



- Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \frac{\kappa}{Z_+ v_+ c} = \frac{\kappa}{Z_- v_- c}$$

[См · м²/г·экв] [См · м²/моль]



- Ионные электропроводности

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$

$$\lambda_+ = Fu_+ \quad \lambda_- = Fu_-$$

- При бесконечном разведении

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Предельные электропроводности (подвижности) ионов

При бесконечном разведении

Ion	λ $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	D $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Ion	λ $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	D $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Inorganic Cations					
Ag^+	61.9	1.648	$1/3\text{Ho}^{3+}$	66.3	0.589
$1/3\text{Al}^{3+}$	61	0.541	K^+	73.48	1.957
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63.6	0.847	$1/3\text{La}^{3+}$	69.7	0.619
$1/2\text{Be}^{2+}$	45	0.599	Li^+	38.66	1.029
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59.47	0.792	$1/2\text{Mg}^{2+}$	53.0	0.706
$1/2\text{Cd}^{2+}$	54	0.719	$1/2\text{Mn}^{2+}$	53.5	0.712
$1/3\text{Ce}^{3+}$	69.8	0.620	NH_4^+	73.5	1.957
$1/2\text{Co}^{2+}$	55	0.732	N_2H_5^+	59	1.571
$1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	101.9	0.904	Na^+	50.08	1.334
$1/3[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	74.7	0.663	$1/3\text{Nd}^{3+}$	69.4	0.616
$1/6[\text{Co}_2(\text{trien})_3]^{6+}$	69	0.306	$1/2\text{Ni}^{2+}$	49.6	0.661
$1/3\text{Cr}^{3+}$	67	0.595	$1/4[\text{Ni}_2(\text{trien})_3]^{4+}$	52	0.346
Cs^+	77.2	2.056	$1/2\text{Pb}^{2+}$	71	0.945
$1/2\text{Cu}^{2+}$	53.6	0.714	$1/3\text{Pr}^{3+}$	69.5	0.617
D^+	249.9	6.655	$1/2\text{Ra}^{2+}$	66.8	0.889
$1/3\text{Dy}^{3+}$	65.6	0.582	Rb^+	77.8	2.072
$1/3\text{Er}^{3+}$	65.9	0.585	$1/3\text{Sc}^{3+}$	64.7	0.574
$1/3\text{Eu}^{3+}$	67.8	0.602	$1/3\text{Sm}^{3+}$	68.5	0.608
$1/2\text{Fe}^{2+}$	54	0.719	$1/2\text{Sr}^{2+}$	59.4	0.791
$1/3\text{Fe}^{3+}$	68	0.604	Tl^+	74.7	1.989
$1/3\text{Gd}^{3+}$	67.3	0.597	$1/3\text{Tm}^{3+}$	65.4	0.581
H^+	349.65	9.311	$1/2\text{UO}_2^{2+}$	32	0.426
$1/2\text{Hg}^{2+}$	68.6	0.913	$1/3\text{Y}^{3+}$	62	0.550
$1/2\text{Hg}^{2+}$	63.6	0.847	$1/3\text{Yb}^{3+}$	65.6	0.582
			$1/2\text{Zn}^{2+}$	52.8	0.703

Эквивалентная электропроводность

4.3

- Слабый электролит: $\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$
- Сильный электролит: $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$
- При бесконечном разведении: $\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

Соль	NaCl	KCl	NaBr	KBr
$\Lambda^0 \cdot 10^4$, См \cdot м 2 / г \cdot эkv	126,45	149,85	128,24	151,64

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

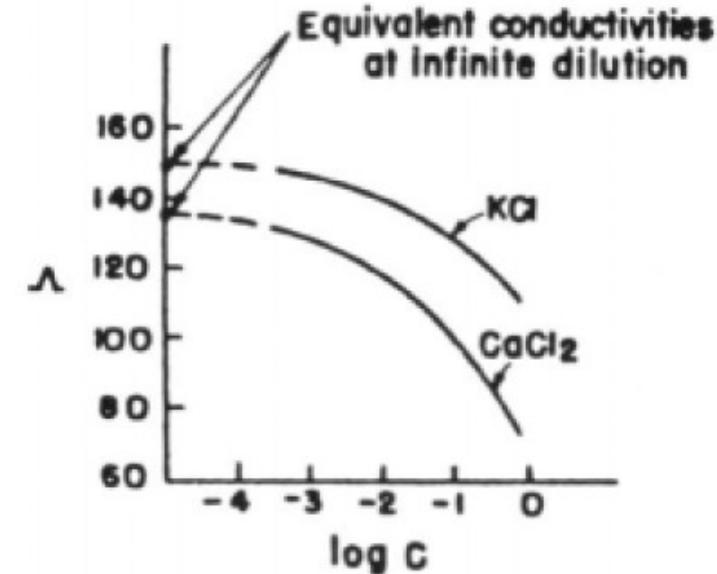
Закон Кольрауша

- Электрическое число переноса – доля тока, переносимая ионами вида i

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

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

- В бинарном электролите: $t_+ + t_- = 1$



Сольводинамические радиусы

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	—

- Рост электропроводности при повышении Т и увеличении радиуса иона
- Ион – макроскопический шар в вязкой жидкости (?)

$$\nu = \frac{P}{6\pi\eta r} \xrightarrow{\text{сила}} \nu^0 = \frac{\lambda_i^0 X}{F} \xrightarrow{} \frac{\lambda_i^0 X}{F} = \frac{|z_i|e_0 X}{6\pi\eta r}$$

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i|e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i} \quad \begin{matrix} \text{сольводинамический} \\ \text{(стоксовский) радиус} \end{matrix}$$

Сольводинамические радиусы

$$\begin{aligned} r_{st}(\text{Br}^-) &= 1.17 \text{ \AA} \\ r_{cr}(\text{Br}^-) &= 1.82 - 1.96 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i|e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i} \rightarrow$$

Правило Вальдена

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

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

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

Уравнение Стокса-Эйнштейна

KI ■ для больших квазисферических частиц

Solvent	A	η	$A\eta$
Sulfur dioxide ^a	265	0.00394	1.044
Acetonitrile	198.2	0.00345	0.684
Acetone	185.5	0.00316	0.586
Nitromethane	124.0	0.00611	0.758
Methyl alcohol	114.8	0.00546	0.627
Pyridine ^b	71.3	0.00958	0.682
Ethyl alcohol	50.9	0.01096	0.560
Furfural	43.1	0.01490	0.642
Acetophenone	39.8	0.01620	0.644

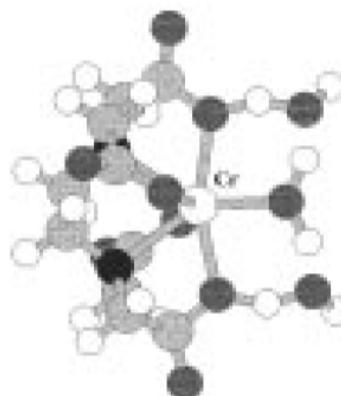


TABLE 1: Diffusion Coefficients of $[\text{CrEDTA}]^-$ Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP as Electrolyte and Solvent Viscosities

solvent	$\eta^a/10^{-3} \text{ Pa s}$	$D_0/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
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_2O	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

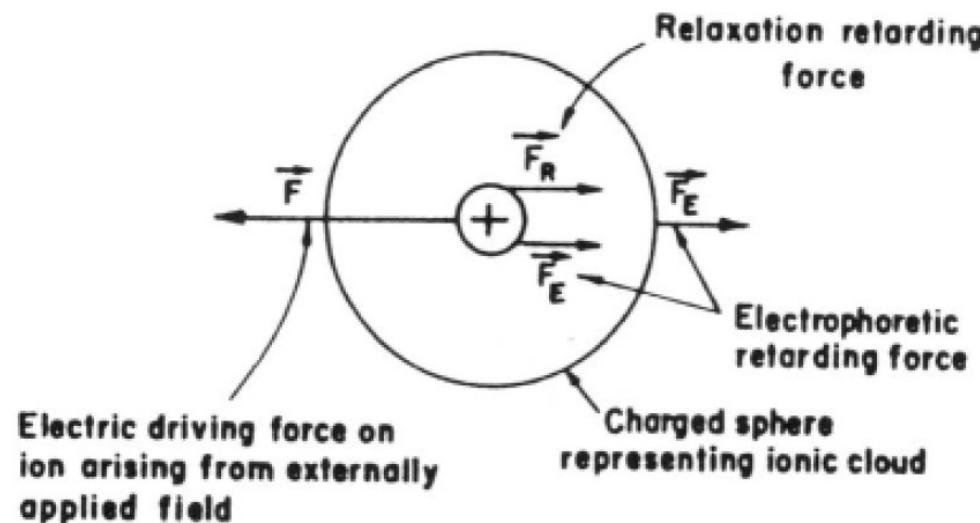
^a Viscosities of the pure solvents taken from ref 42.

Электрофоретический эффект

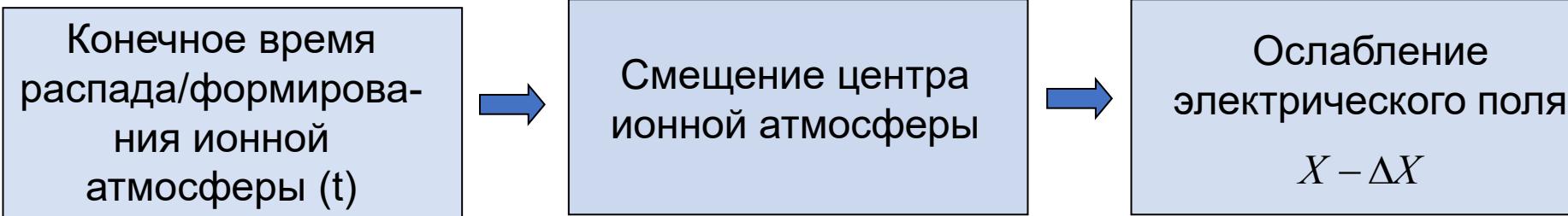
Ионная атмосфера движется навстречу движущемуся иону

Подвижность ионной атмосферы радиусом $r_{\text{atm}} = \frac{1}{\kappa}$ $\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)}$

$$\Delta \lambda_e = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_e \sqrt{c}$$



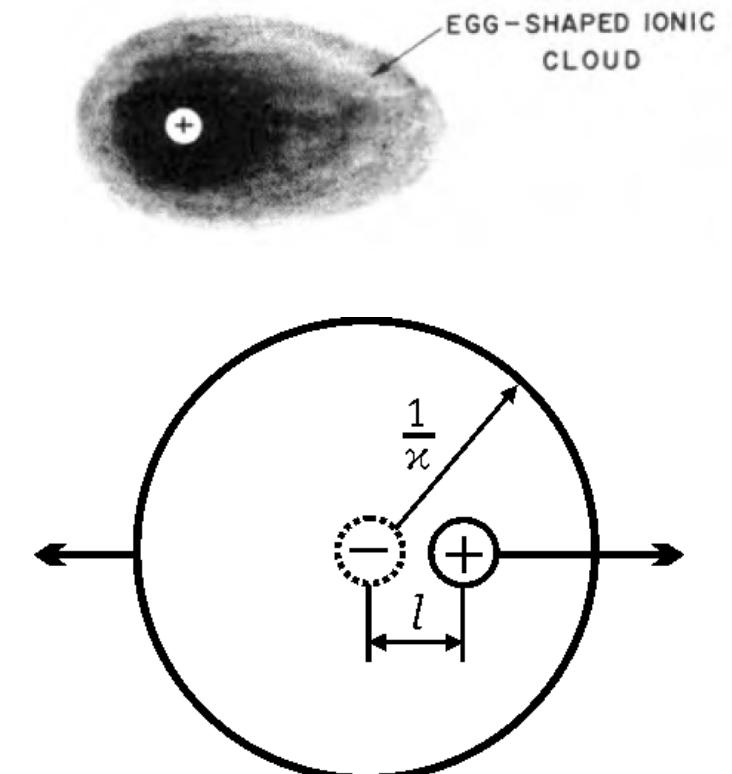
Релаксационный эффект



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

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^2 \kappa}{24\pi \epsilon \epsilon_0 k T} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^3}{24\pi \epsilon \epsilon_0 k T} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_p \sqrt{c}$$

(Л. Онзагер)



Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера

4.6

- 1-1 электролит, $c \leq 0.001$ М

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\vartheta} + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

электрофоретический

релаксационный

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha(2b_{\vartheta} + b_p \Lambda^0) \sqrt{\alpha c} \quad \text{слабый эл-т}$$

слабый эл-т

- В водных растворах при 25 °С:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60.4 \cdot 10^{-4} + 0.23\Lambda^0)\sqrt{c}$$

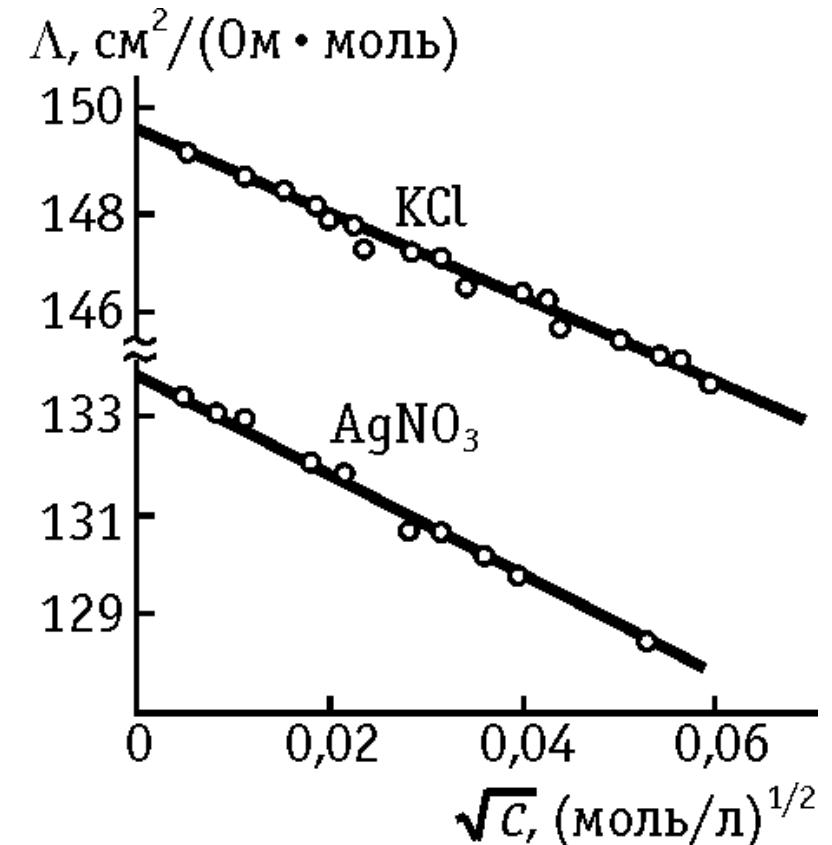
- #### ▪ Уравнение Онзагера-Фуосса

$$\Lambda = \Lambda^0 - b_p \Lambda^0 \sqrt{c} - 2 b_{_9} \frac{\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}$$

(аналогично II прибл. ДХ)

- #### ■ Уравнение Робинсона-Стокса

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_9 + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}$$



$c < 0.1$ моль/л

Уравнение Дебая-Хюкеля-ОНзагера

4.6

$$b_{\vartheta} = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{6 \cdot 3,1416} \left(\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}} \cdot \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot \frac{\text{К}^{1/2}}{(\text{г} \cdot \text{экв}/\text{л})^{1/2}} \right]$$

$$b_p = \frac{0,5858 \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^3}{24 \cdot 3,1416 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \times \\ \times \left(\frac{2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} = \\ = 8,204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} \left[\left(\frac{\text{г} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \text{К}^{3/2} \right].$$

15

Уравнение Дебая-Хюкеля-ОНзагера

Низкие концентрации

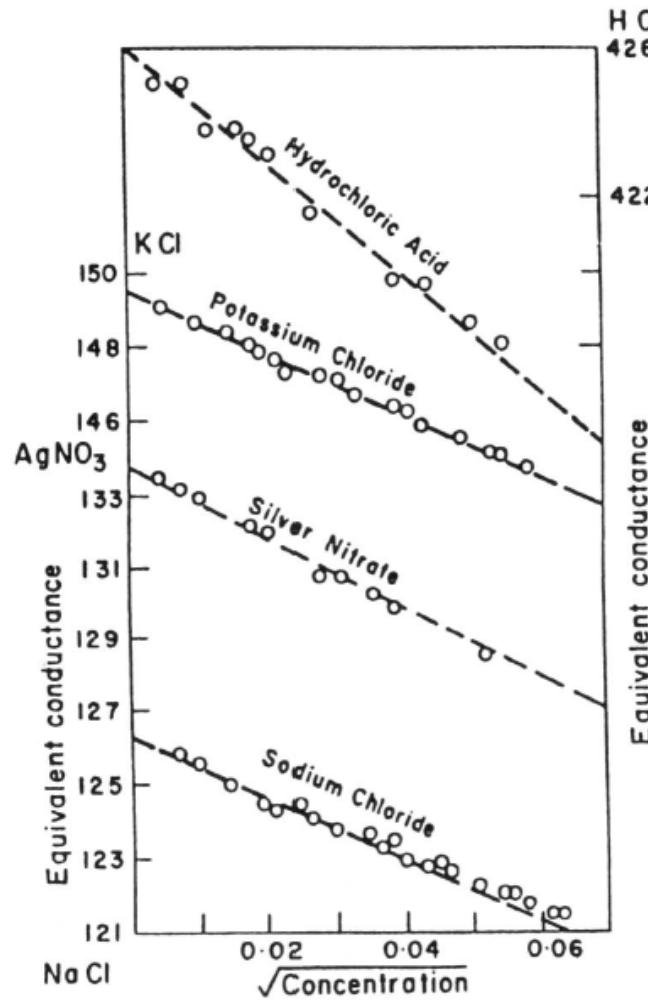


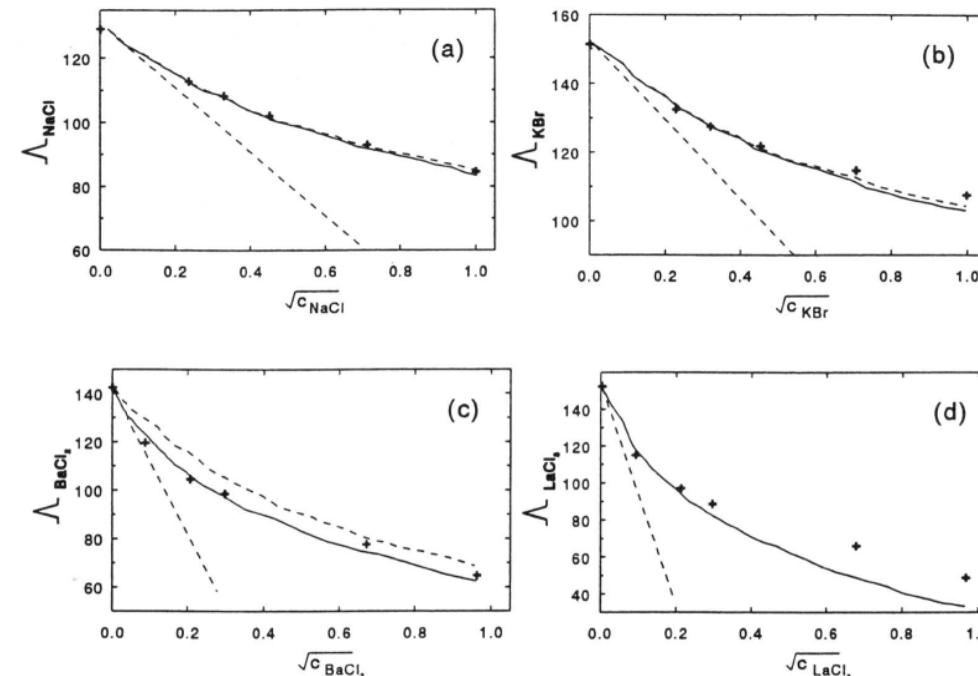
Fig. 4.93. Comparison of the equivalent conductivities of HCl and some salts predicted by the Debye-Hückel-Onsager equation (4.321) with those observed experimentally.

TABLE 4.21

Observed and Calculated Onsager Slopes in Aqueous Solutions at 298 K

Electrolyte	Observed Slope	Calculated Slope
LiCl	81.1	72.7
NaNO ₃	82.4	74.3
KBr	87.9	80.2
KCNS	76.5	77.8
CsCl	76.0	80.5
MgCl ₂	144.1	145.6
Ba(NO ₃) ₂	160.7	150.5
K ₂ SO ₄	140.3	159.5

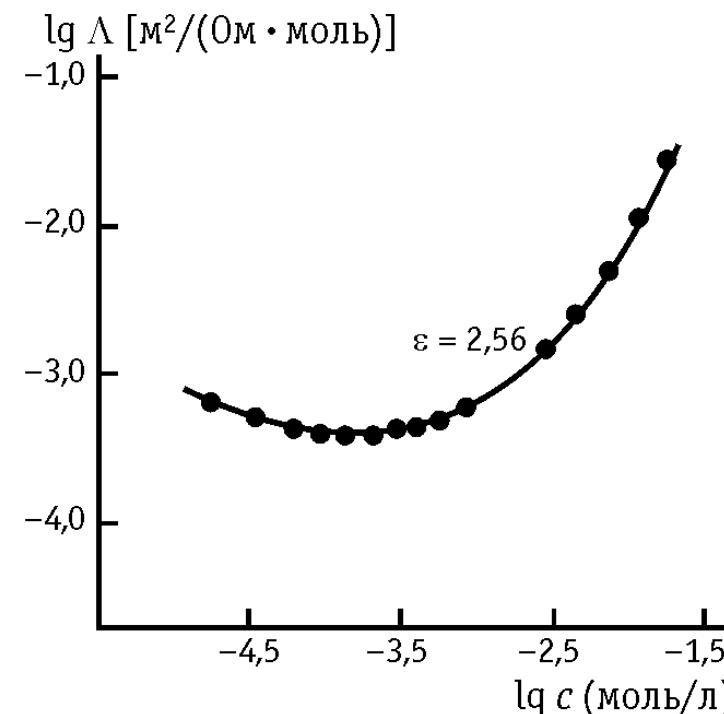
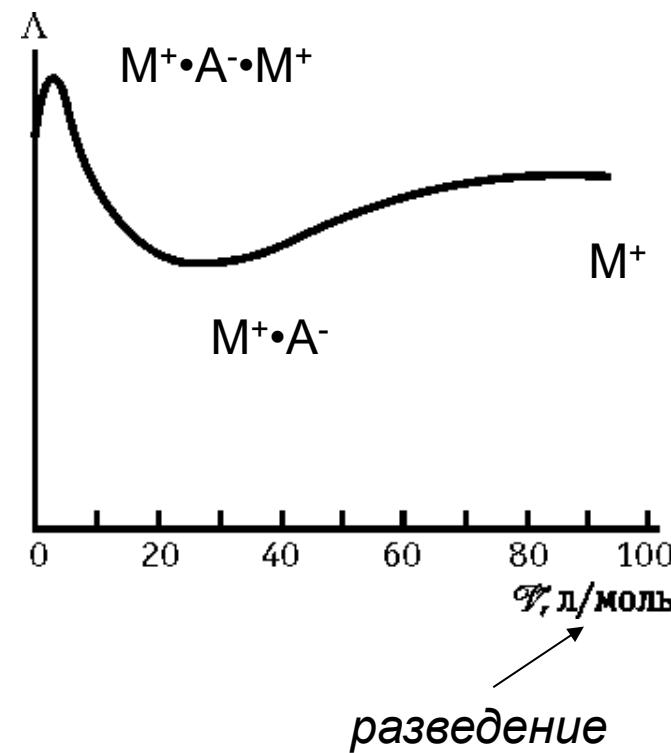
Высокие концентрации



Ионная ассоциация

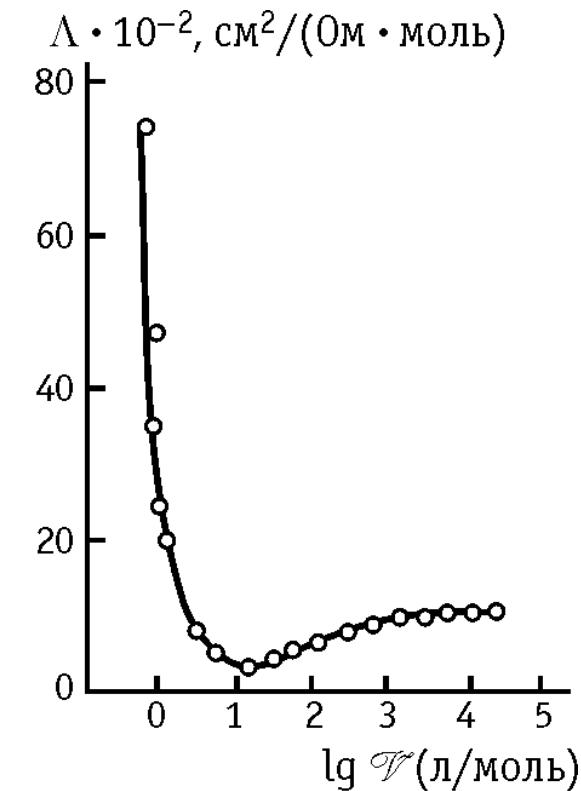
4.7

неводные растворы с $\epsilon < 35$



вода-диоксан
нитрат тетраизоамиламмония

сольватированный электрон



Домашнее задание - 3

Compound	Infinite dilution Λ^0	Concentration (mol/L)						
		0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	
		Λ						
AgNO ₃	133.29	131.29	130.45	127.14	124.70	121.35	115.18	109.09
1/2BaCl ₂	139.91	135.89	134.27	127.96	123.88	119.03	111.42	105.14
1/2CaCl ₂	135.77	131.86	130.30	124.19	120.30	115.59	108.42	102.41
1/2Ca(OH) ₂	258	—	—	233	226	214	—	—
1/2CuSO ₄	133.6	121.6	115.20	94.02	83.08	72.16	59.02	50.55
HCl	425.95	422.53	421.15	415.59	411.80	407.04	398.89	391.13
KBr	151.9	149.8	148.9	146.02	143.36	140.41	135.61	131.32
KCl	149.79	147.74	146.88	143.48	141.20	138.27	133.30	128.90
KClO ₄	139.97	138.69	137.80	134.09	131.39	127.86	121.56	115.14
1/3K ₃ Fe(CN) ₆	174.5	166.4	163.1	150.7	—	—	—	—
1/4K ₃ Fe(CN) ₆	184	—	167.16	146.02	134.76	122.76	107.65	97.82
KHCO ₃	117.94	116.04	115.28	112.18	110.03	107.17	—	—
KI	150.31	148.2	143.32	144.30	142.11	139.38	134.90	131.05
KIO ₄	127.86	125.74	124.88	121.18	118.45	114.08	106.67	98.2
KNO ₃	144.89	142.70	141.77	138.41	132.75	132.34	126.25	120.34
KMnO ₄	134.8	132.7	131.9	—	126.5	—	—	113
KOH	271.5	—	234	230	228	—	219	213
KReO ₄	128.20	126.03	125.12	121.31	118.49	114.49	106.40	97.40
1/3LaCl ₃	145.9	139.6	137.0	127.5	121.8	115.3	106.2	99.1
LiCl	114.97	113.09	112.34	109.35	107.27	104.60	100.06	95.81
LiClO ₄	105.93	104.13	103.39	100.52	98.56	96.13	92.15	88.52
1/2MgCl ₂	129.34	125.55	124.15	118.25	114.49	109.99	103.03	97.05
NH ₄ Cl	149.6	147.5	146.7	134.4	141.21	138.25	133.22	128.69
NaCl	126.39	124.44	123.68	120.59	118.45	115.70	111.01	106.69
NaClO ₄	117.42	115.58	114.82	111.70	109.54	106.91	102.35	98.38
NaI	126.88	125.30	124.19	121.19	119.18	116.64	112.73	108.73
NaOOCCH ₃	91.0	89.2	88.5	85.68	83.72	81.20	76.88	72.76
NaOH	247.7	245.5	244.6	240.7	237.9	—	—	—
Na picrate	80.45	78.7	78.6	75.7	73.7	—	66.3	61.8
1/2Na ₂ SO ₄	129.8	125.68	124.09	117.09	112.38	106.73	97.70	89.94
1/2SrCl ₂	135.73	131.84	130.27	124.18	120.23	115.48	108.20	102.14
1/2ZnSO ₄	132.7	121.3	114.47	95.44	84.87	74.20	61.17	52.61

Группа 1
Группа 2

Группа 3
Группа 4

Группа 5

Задание

Проанализировать данные по электропроводности в рамках теории ДХО.
Найти параметр а, рассчитать из него коэффициенты активности и сравнить с экспериментальными данными по коэффициентам активности (их взять из справочника CRC Handbook)