

Термодинамическая теория растворов электролитов

**Электропроводность растворов
электролитов**

□ **Электролиты** - вещества, диссоциирующие на ионы при взаимодействии с растворителем и сообщающие раствору способность проводить электрический ток.

□ Комплексная (общая) электропроводность – величина, обратная полному омическому сопротивлению:

$$(1) \quad \sigma = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \quad (2)$$

σ – электропроводность, Ом^{-1} ;

R – электрическое сопротивление, Ом ;

ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$;

S – площадь сечения проводника, м^2 ;

l – длина проводника, м .

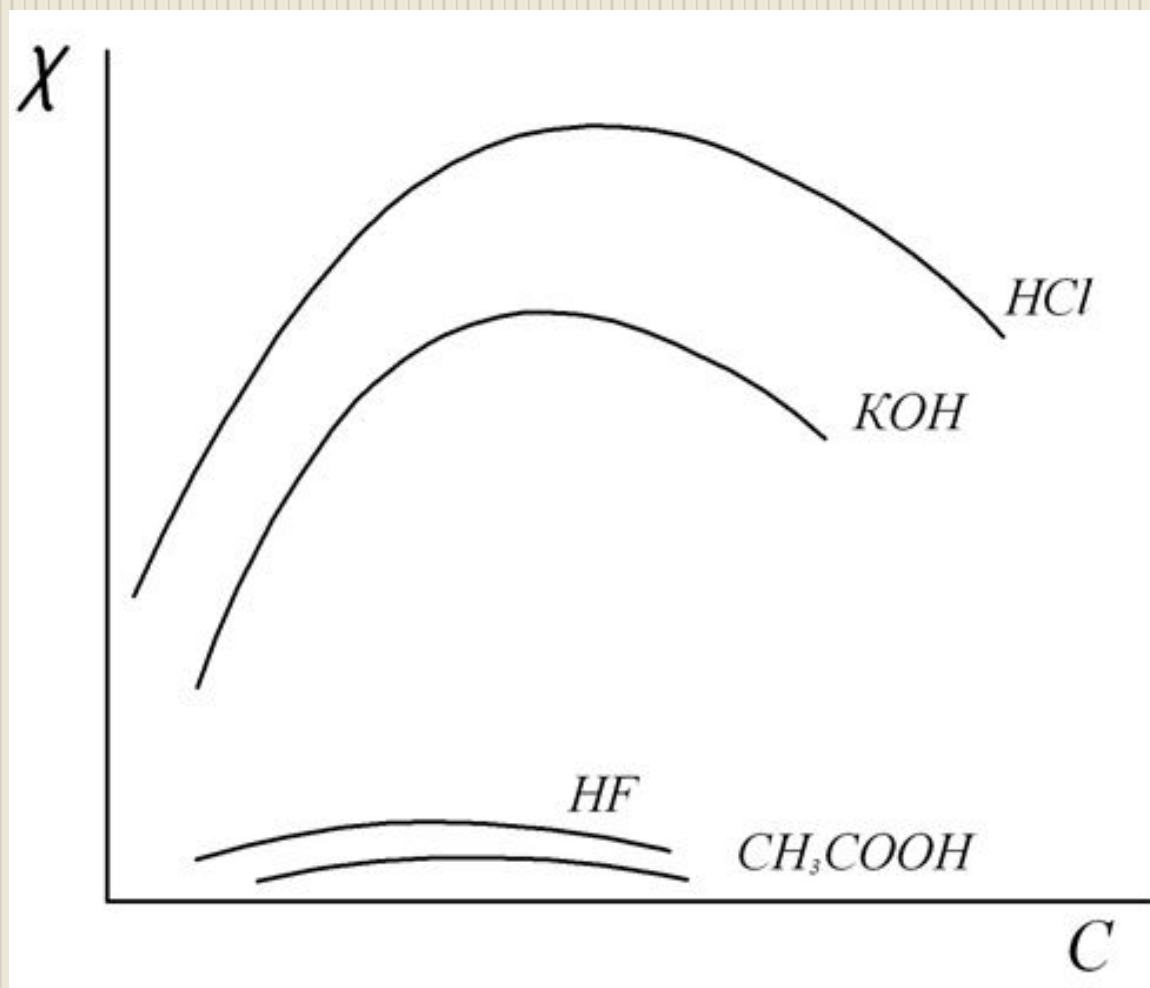
Удельная электропроводность – проводимость единицы объема раствора, обратно пропорциональна удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (3)$$

□ **Удельной электропроводностью** (χ) называют электропроводность раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 , расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации

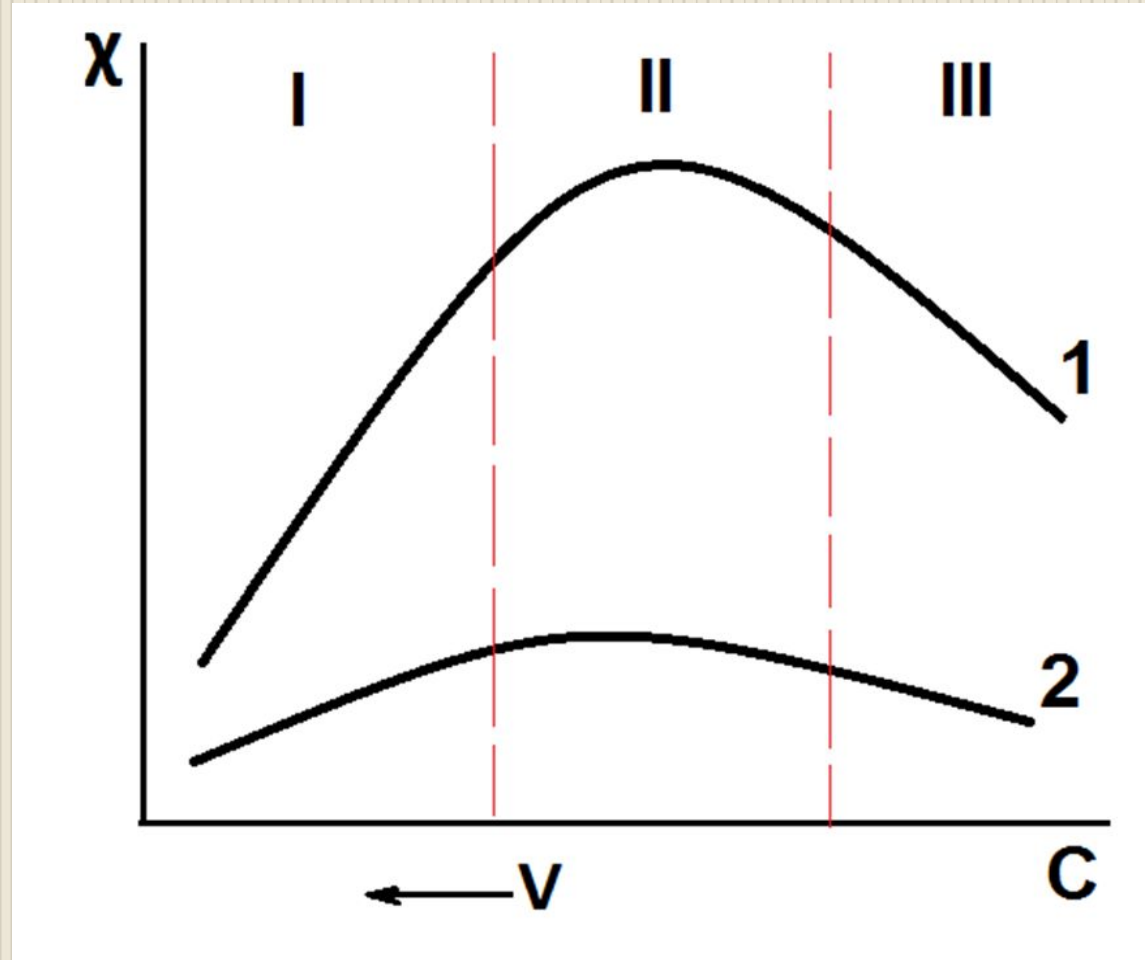


$$\chi = f(n_i, V_i)$$

I- разбавленные
растворы;

II- растворы средних
концентраций;

III- концентрированные
растворы



□ **Эквивалентная электропроводность** (λ) – электропроводность объема раствора, содержащего 1кг-экв (1г-экв) растворенного вещества и заключенного между двумя параллельными электродами соответствующей площади при расстоянии между ними 1м (1 см).

(4)

(5)

□ **Молярная электропроводность** (μ) – электропроводность объема раствора, содержащего 1кмоль (1моль) растворенного вещества и заключенного между двумя параллельными электродами соответствующей площади при расстоянии между ними 1м (1 см).

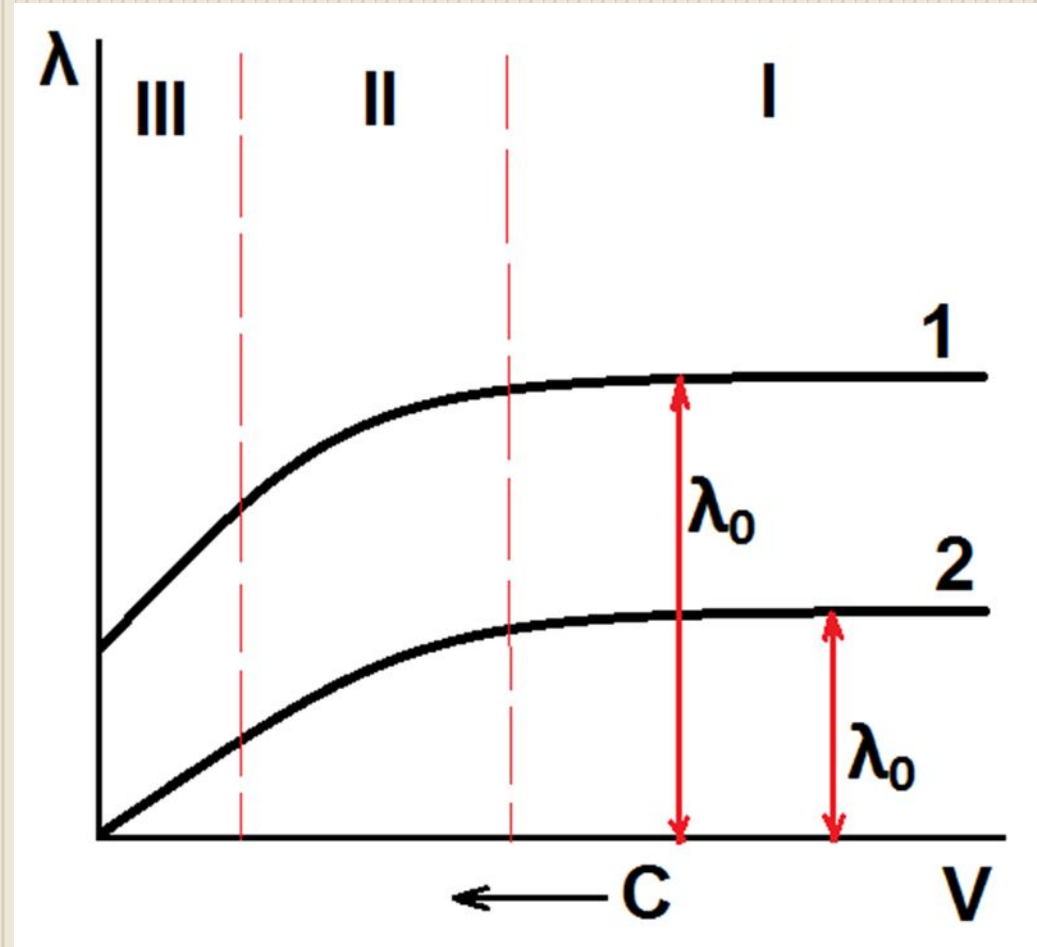
(6)

(7)

Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения

Λ_0 (Λ_∞) – эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разведении.

Λ_0 – гипотетическая величина, соответствует электропроводности бесконечно разбавленного раствора, в котором отсутствуют межионные взаимодействия, и степень диссоциации равна 1.



□ Эквивалентная электропроводность электролита любой концентрации – величина **аддитивная**:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- = u \cdot F + v \cdot F \quad (8)$$

- для сильного электролита

λ_+ и λ_- – эквивалентные проводимости катиона и аниона или подвижности;

u и v – абсолютные скорости движения катиона и аниона в электрическом поле, т.е. скорости движения ионов при напряженности поля 1В/м.

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (9)$$

- для слабого электролита

- При бесконечном разведении растворов кулоновские силы исчезают, величины ионных подвижностей стремятся к предельным значениям.

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (10)$$

- закон независимого движения ионов

$$\lambda_0 = \alpha(\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \quad (11)$$

λ_0^+, λ_0^- - подвижности катиона и аниона при бесконечном разведении.

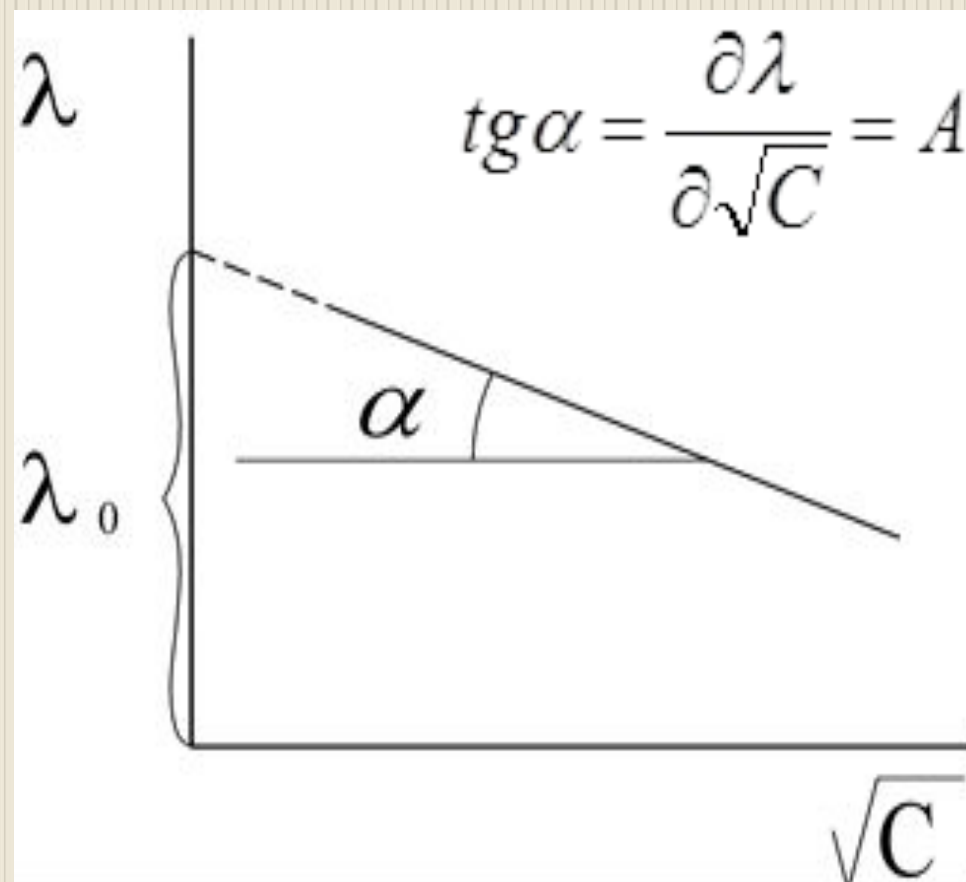
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (12) \text{ - уравнение Аррениуса}$$

Зависимость электропроводности электролитов от концентрации при $T = \text{const}$

- Разбавленные растворы сильных электролитов подчиняются **закону Кольрауша**:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

A – постоянная Кольрауша, зависит от природы электролита и растворителя и от T



□ Растворы слабых электролитов подчиняются **закону разведения Оствальда**.



$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\lambda^2 C^2}{C - \lambda C} = \frac{\lambda^2 C}{1 - \lambda} \quad (13)$$

(12) в (13):

$$K = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)} \quad (14)$$

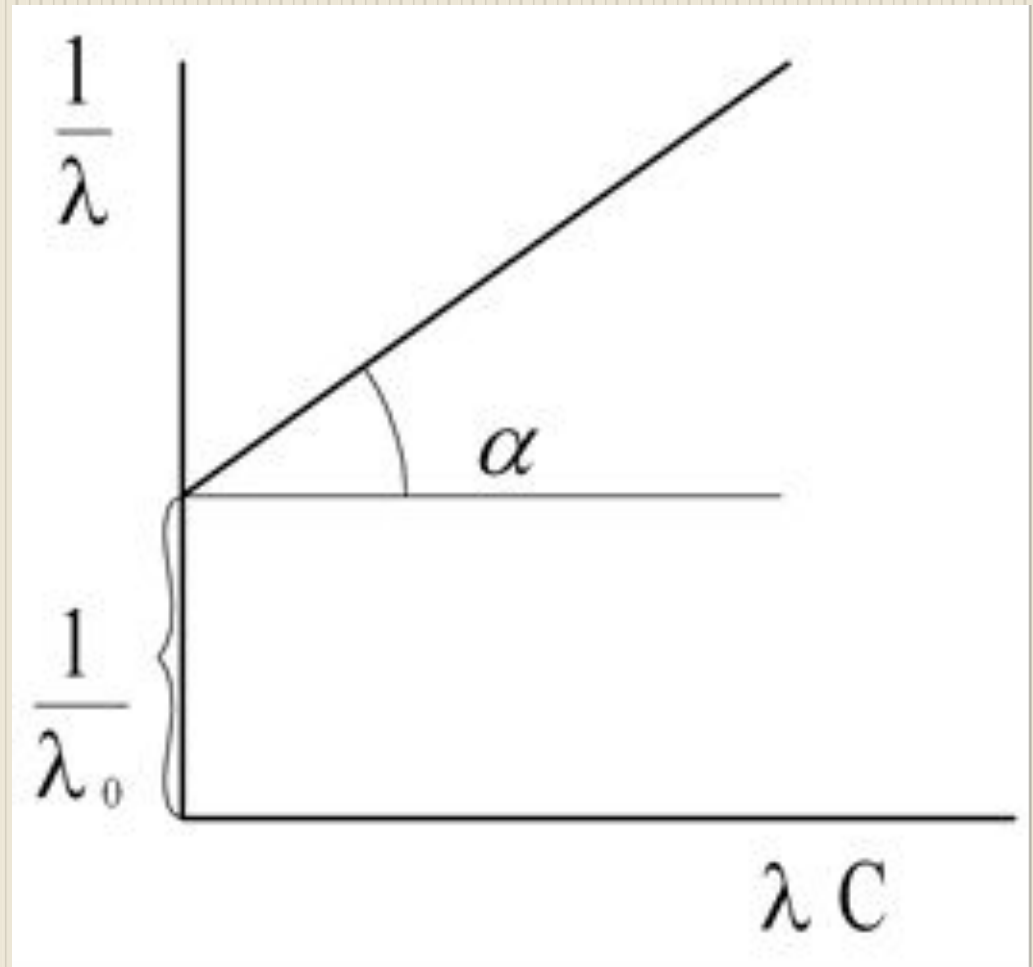
$$\lambda_0 - \lambda = \frac{\lambda^2 C}{K \lambda_0} \quad | \quad \lambda \frac{1}{\lambda \lambda_0}$$

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{K \lambda_0^2} \lambda C$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K \cdot \lambda_0^2} \cdot \lambda \cdot C$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K \cdot \lambda_0^2} \cdot \lambda \cdot C$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial(1/\lambda)}{\partial(\lambda C)} = \frac{1}{K \lambda_0^2}$$



Движение ионов в
электрическом поле.

Числа переноса ионов

- Миграция – направленное движение ионов к противоположно заряженному электроду под действием внешнего электрического поля.
- Ионы в зависимости от радиуса и заряда движутся с различными скоростями и переносят разное количество электричества.

Число переноса иона (t_i) - доля количества электричества (или тока), переносимая данным видом ионов (Гитторф):

$$\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array} = \frac{\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array}}{\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array}} = \frac{\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array}}{\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array}}$$

(15)

$$\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \square \\ \diagdown \diagup \end{array}$$

□ В бинарном электролите числа переноса катионов (t_+) и анионов (t_-) могут быть выражены следующими соотношениями:

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u}{u+v} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v}{u+v} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$\sum t_i = 1$$

$$t_+ = \frac{\lambda_0^+}{\lambda_0}$$

$$t_- = \frac{\lambda_0^-}{\lambda_0}$$

Числа переноса и ионные подвижности зависят от

- природы электролита
- концентрации электролита
- температуры
- природы растворителя

Модель Стокса

$$v_{\text{тр}} = 6 \eta r$$

$$F_{\text{тр}} = F_{\text{эл}}$$

$$v_{\text{эл}} = \frac{z e E}{6 \eta r}$$

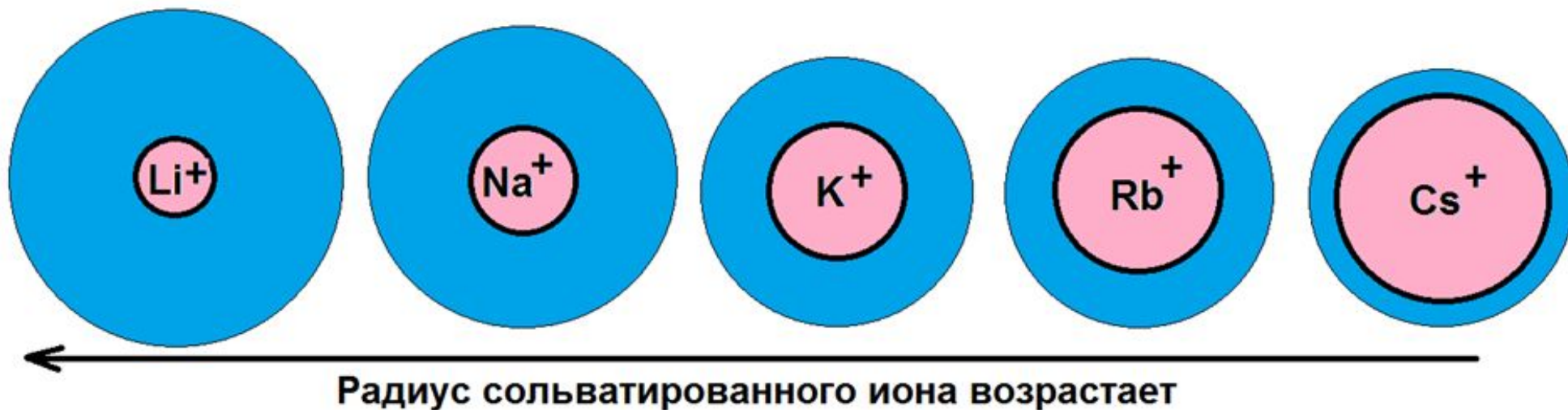
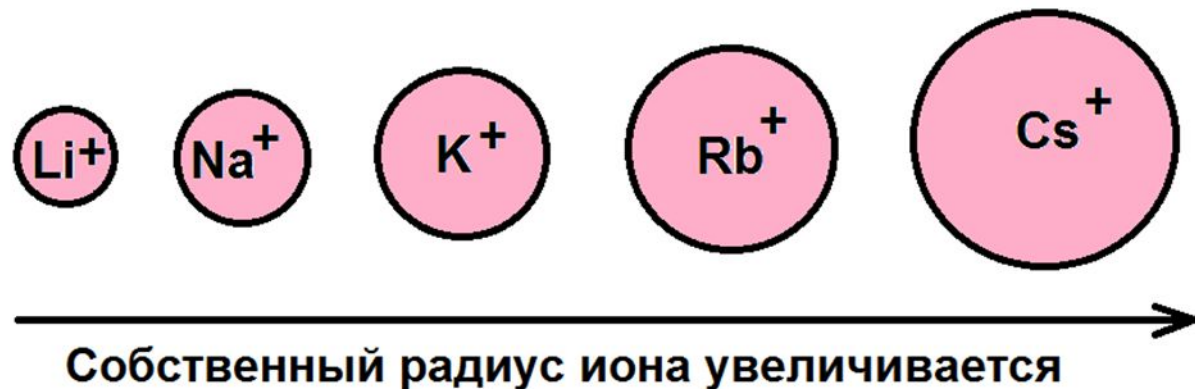
$$v_{\text{эл}} = \frac{z e E}{6 \eta r}$$

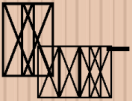
Влияние природы электролита (иона и парного иона)

$$\bullet \quad \lambda_i = \frac{|z_i|eF}{6\pi\eta r}$$

- С увеличением радиуса сольватированного иона его число переноса уменьшается.
- С ростом заряда иона его число переноса возрастает незначительно, т.к. многозарядные ионы сильнее сольватированы.
- При одинаковом радиусе и заряде анионы более склонны к сольватации и имеют меньшие числа переноса в сравнении с катионами.

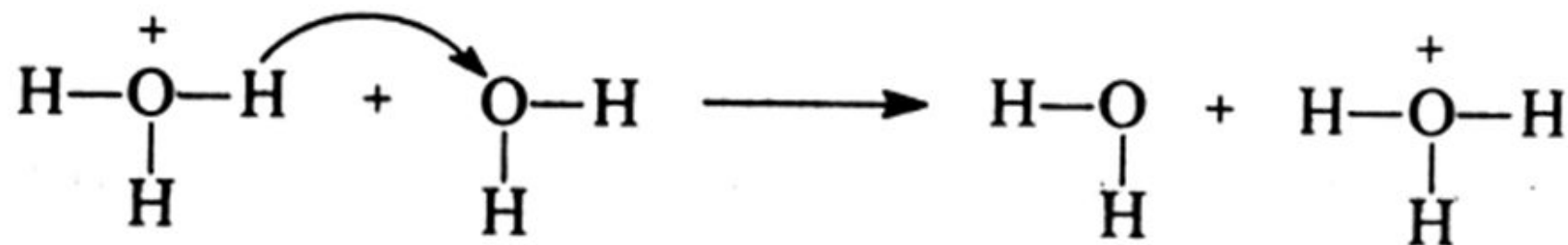
С увеличением радиуса сольватированного иона его число переноса уменьшается.



Электролит	LiCl	NaCl	KCl	HCl
	0,670	0,604	0,506	0,170

Аномально высокие подвижности и числа переноса имеют H_3O^+ и OH^- вследствие **эстафетного механизма переноса** протонов H^+ .

Происходят перескоки H^+ от иона гидроксония к молекуле воды или от молекулы воды к иону гидроксила в направлении действия электрического поля.



Влияние температуры.

С ростом температуры

- снижается вязкость раствора;
- происходит десольватация ионов;
- числа переноса катиона и аниона сближаются

$$\kappa \quad \kappa_{\pm} = 0,5 \quad \kappa$$

Влияние концентрации электролита

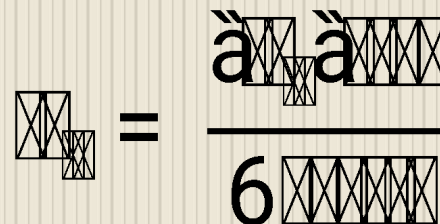
Рост концентрации приводит

- к усилению межйонных взаимодействий;
- уменьшению подвижностей и чисел переноса ионов.

$$\kappa \quad \kappa_{\pm} = 0,5 \quad \kappa$$

Влияние природы растворителя

- вязкость растворителя;
- полярность растворителя – с увеличением полярности возрастает сольватирующая способность растворителя.



Растворитель	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₆ O
t_{Na^+}	0,402	0,471	0,397
$\eta \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$	1,002	1,200	0,325
ϵ	78,53	24,3	20,9