

Неравновесные явления в растворах электролитов

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Учебник: http://www.elch.chem.msu.ru/rus/fnm/elbook_all.pdf

Как вывести систему из равновесия

4.1

*Создать градиент
концентрации без
изменения состава
раствора*

Диффузия

*Изменить состав раствора
по отношению к
равновесному*

Химическая реакция

*Вызвать направленное
перемещение ионов
наложением
электрического поля*

Миграция

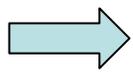
Диффузия

4.2

градиент химического потенциала (концентрации)

$$j_D = -k_D c_i \text{grad } \mu_i$$

поток диффузии



$$j_D = -D_i \text{grad } c_i$$

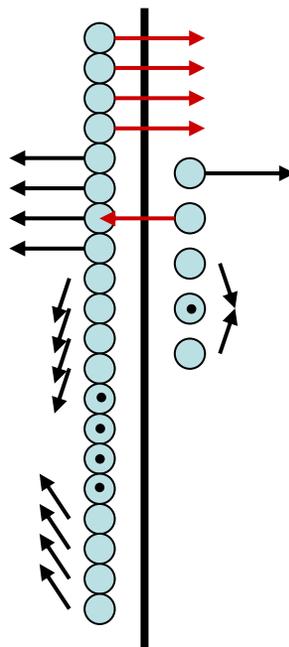
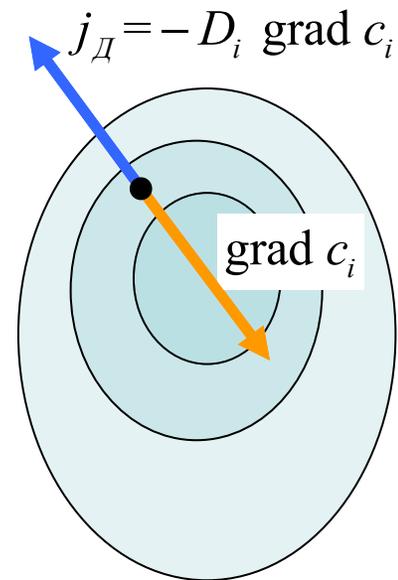
I закон Фика

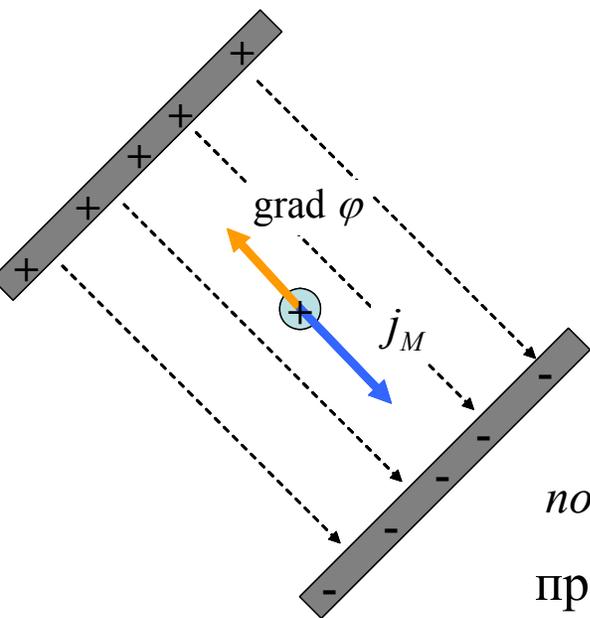
$$D_i = k_D RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

коэффициент диффузии

$$D_i^0 = k_D RT \quad (c \rightarrow 0)$$

коэффициент диффузии при бесконечном разведении





Миграция

градиент электрического поля

$$j_M = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i X = - \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \text{grad } \varphi$$

поток миграции напряженность поля

электрическая подвижность

при $c \rightarrow 0$ $u_i \rightarrow u_i^0$

электрическая подвижность при бесконечном разведении

Диффузия + миграция

При равновесии: $j_D + j_M = 0$

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

← электрохимический потенциал

$$\underline{\text{grad } \bar{\mu}_i} = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \varphi \Rightarrow \text{grad } \mu_i = -z_i F \text{grad } \varphi$$
$$= 0$$

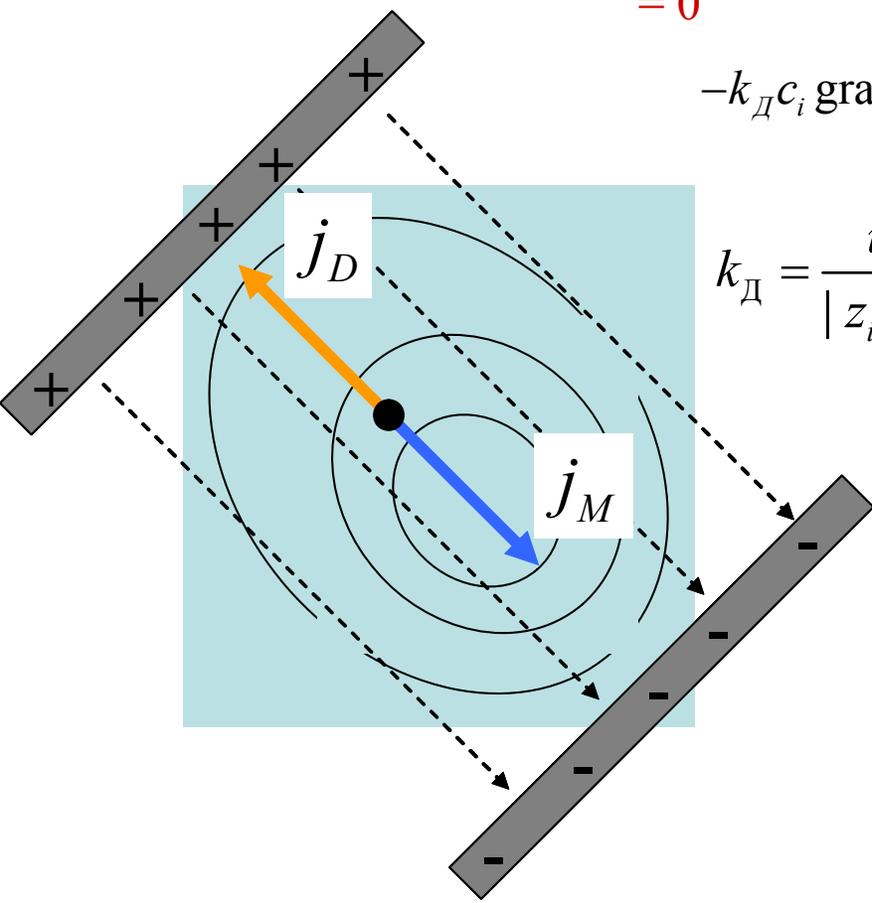
$$-k_D c_i \text{grad } \mu_i = j_D = -j_M = \frac{z_i}{|z_i|} c_i u_i \text{grad } \varphi = -\frac{c_i u_i}{|z_i| F} \text{grad } \mu_i$$

$$k_D = \frac{u_i}{|z_i| F}$$

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

$$D_i^0 = u_i^0 \frac{RT}{|z_i| F} \quad (c \rightarrow 0)$$

уравнение Нернста-Эйнштейна



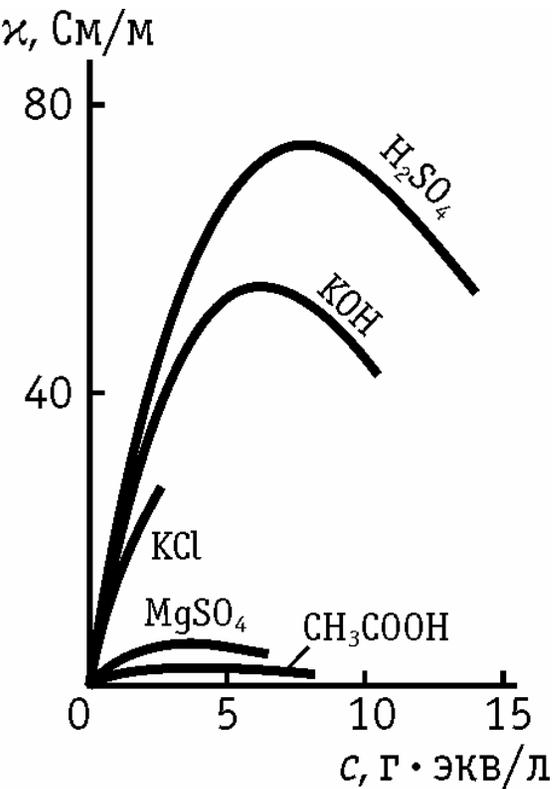
Электропроводность

$$R = \frac{\rho l}{s} \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{sR} \text{ [См/м]} \quad \text{удельная электропроводность}$$

Определяется:

1) Числом носителей заряда (ионов) – растет с концентрацией

2) Подвижностью носителей заряда – снижается с концентрацией



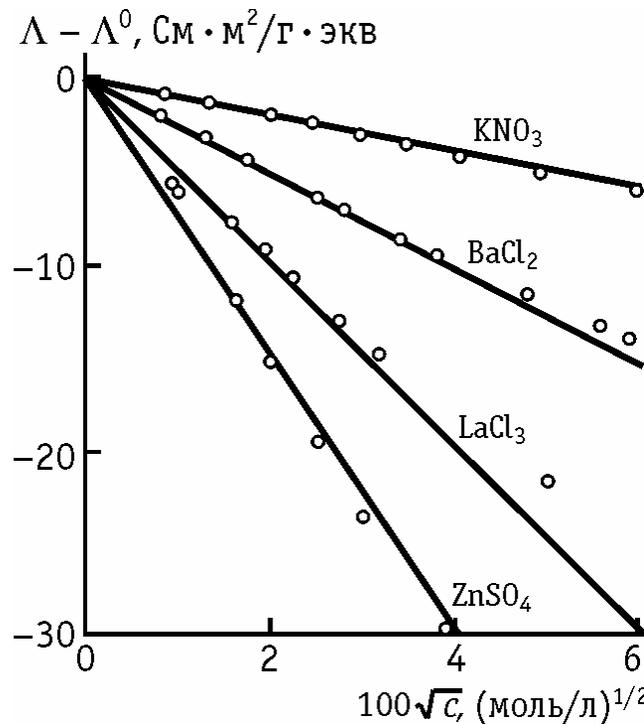
$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{z_- \nu_- c} \text{ [См} \cdot \text{м}^2 \text{/г} \cdot \text{экв}]$$

эквивалентная электропроводность

$$\Lambda' = \frac{\kappa}{c} \text{ [См} \cdot \text{м}^2 \text{/моль]}$$

молярная электропроводность

при $c \rightarrow 0$ $\Lambda \rightarrow \Lambda^0$



Сильные электролиты: $\Lambda = \Lambda^0 - const\sqrt{c}$
эмпирическая формула Кольрауша (1900)

Слабые электролиты: $\lg \Lambda = const - \frac{1}{2} \lg c$ ($\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$)

Электропроводность

4.3

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

Закон Кольрауша: катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга

$$i = z_+ N_A j_+ + z_- N_A j_- = -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad } \varphi$$

$$i = -z_+ v_+ c F \text{grad } \varphi (u_+ + u_-)$$

$$i = \underline{-\kappa \text{grad } \varphi} = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi$$

закон Ома

$$\longrightarrow \Lambda = F(u_+ + u_-)$$

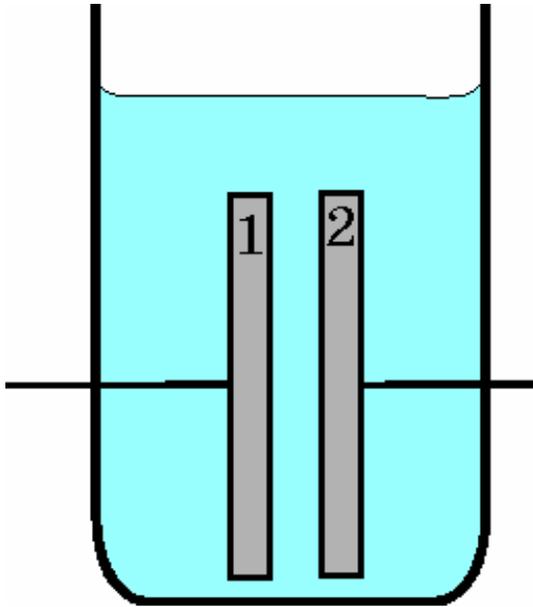
$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \lambda_+ = F u_+ \quad \lambda_- = F u_-$$

ионные электропроводности (подвижности)

$$c \rightarrow 0 \quad \Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad \text{предельные электропроводности (подвижности)}$$

Электропроводность

Двухэлектродная
ячейка



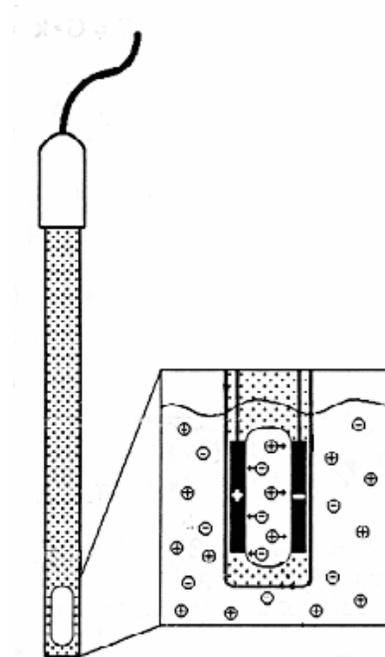
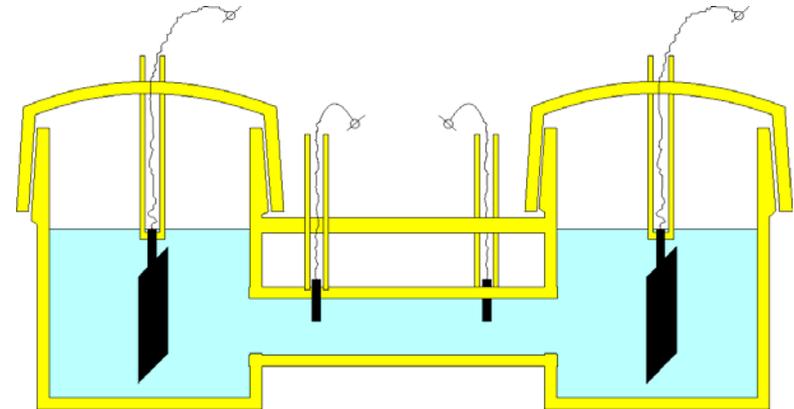
$$U = \Delta E_1 + \Delta E_2 + iR$$

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

$$j_d \rightarrow 0$$

Переменный ток
малой амплитуды

Четырехэлектродная
ячейка

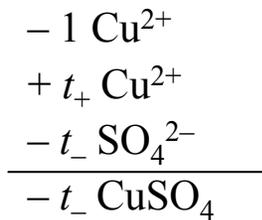
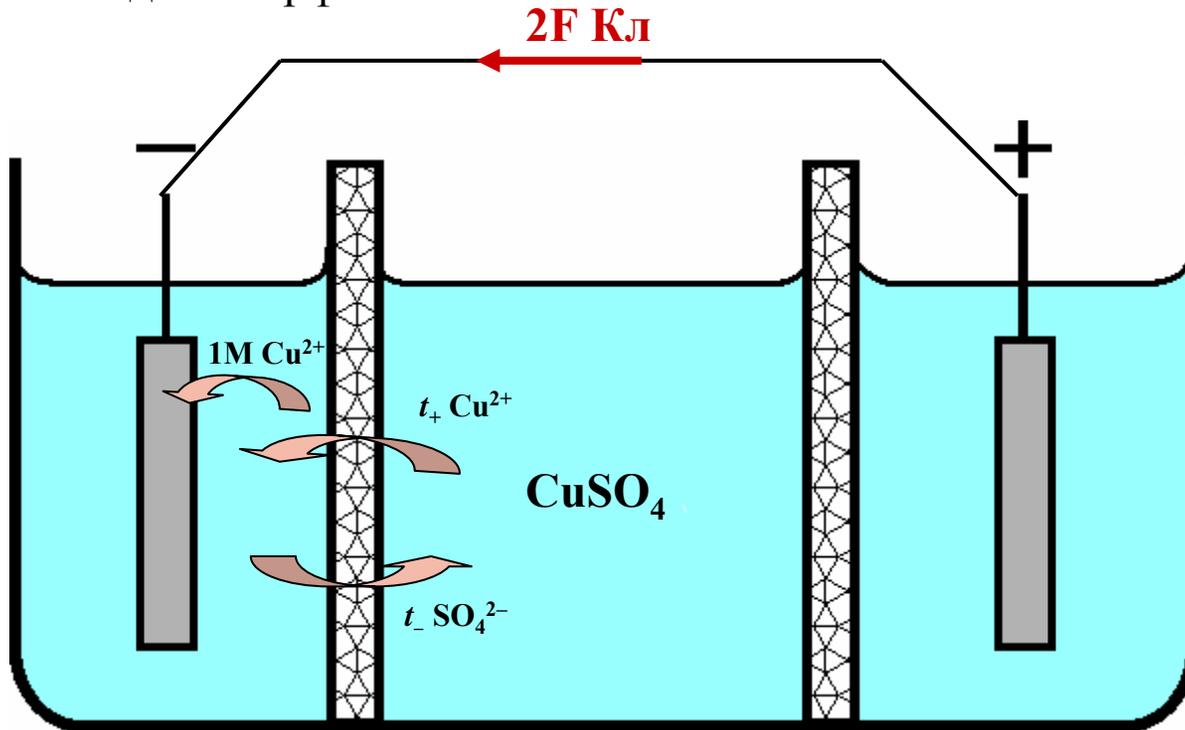


Числа переноса

4.4-4.5

$$t_i = \frac{u_i}{\sum u_k} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum (|z_k| c_k \lambda_k)} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\kappa} \quad t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad t_+ + t_- = 1$$

- Метод Гитторфа



$$n^{(\text{кон})} - n^{(\text{нач})} \left[\frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}} \right] = \frac{t_- Q}{F}$$

Числа переноса

4.4-4.5

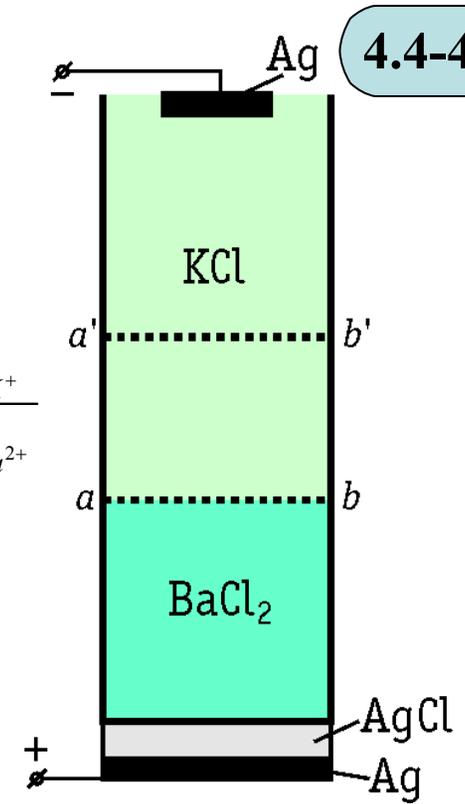
- Измерение диффузионного потенциала

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

- Метод движущейся границы

$$t_+ = \frac{cFV}{Q}$$

$$\frac{t_{K^+}}{t_{Ba^{2+}}} \approx \frac{c_{K^+}}{c_{Ba^{2+}}}$$



$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0 \quad \text{— предельная электропроводность иона}$$

Модель: макроскопический шарик в вязкой жидкости

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r} \quad \leftarrow \text{сила } z_i e_0 X \quad \Rightarrow \quad \lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i}$$

\swarrow скорость $\lambda_0 X / F$

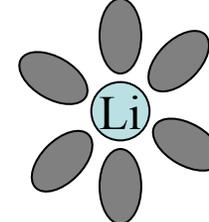
$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0 \quad \Rightarrow \quad D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

уравнение Стокса-Эйнштейна

$$\lambda_i^0 \eta = const = \frac{z e_0 F}{6\pi r_i}$$

правило Вальдена-Писаржевского

Ион	$\lambda_i^0, \text{cm}^2/(\text{Om} \cdot \text{r} \cdot \text{эКВ})$				
	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	—



Перенос воды
при движении
ионов

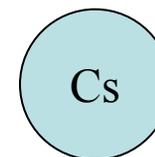
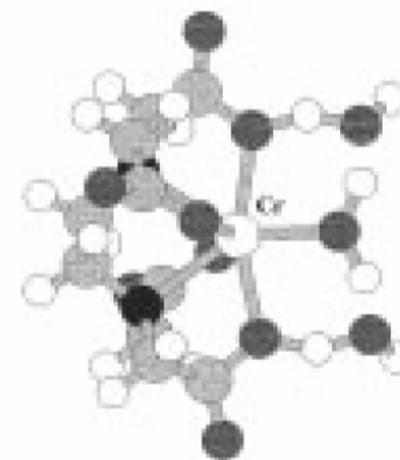


TABLE 1: Diffusion Coefficients of [CrEDTA]⁻ Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP as Electrolyte and Solvent Viscosities

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

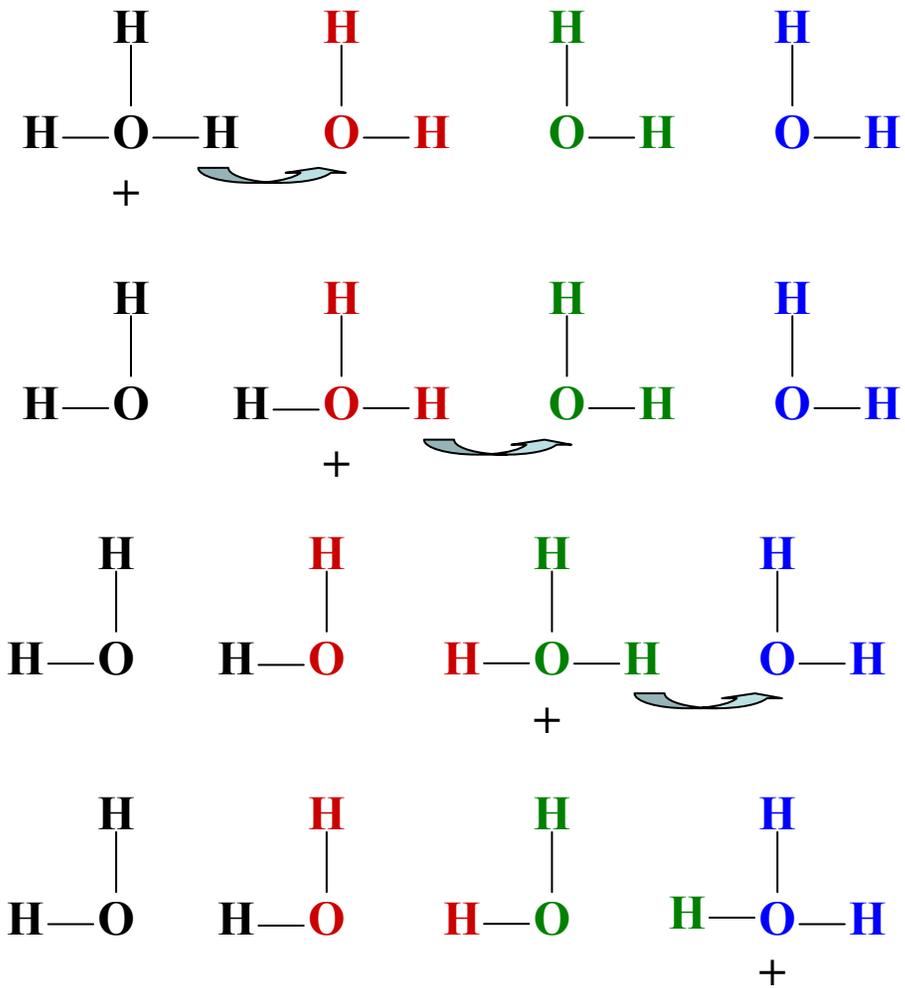
^a Viscosities of the pure solvents taken from ref 42.



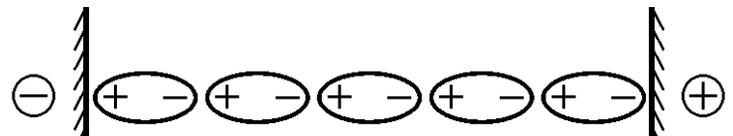
**Стоксовские соотношения
работают**

Аномальная
электропроводность
(эстафетный механизм)

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



Т. Гротгус (1805 г.)



Электрофоретический эффект

4.6

Ионная атмосфера движется навстречу движущемуся иону

Подвижность ионной атмосферы радиусом $r_{атм} = \frac{1}{\kappa}$

для 1,1-электролита

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

Релаксационный эффект

Конечное время
распада/формирования
ионной атмосферы (τ)



Смещение центра
ионной атмосферы

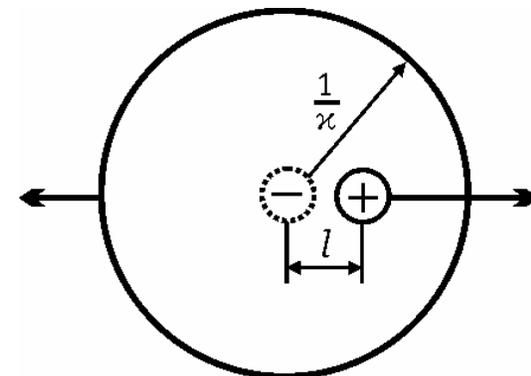


Ослабление
электрического поля
 $X - \Delta X$

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

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

(Л. Онзагер)



Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера



**Ларс Онзагер
(1903-1976)**

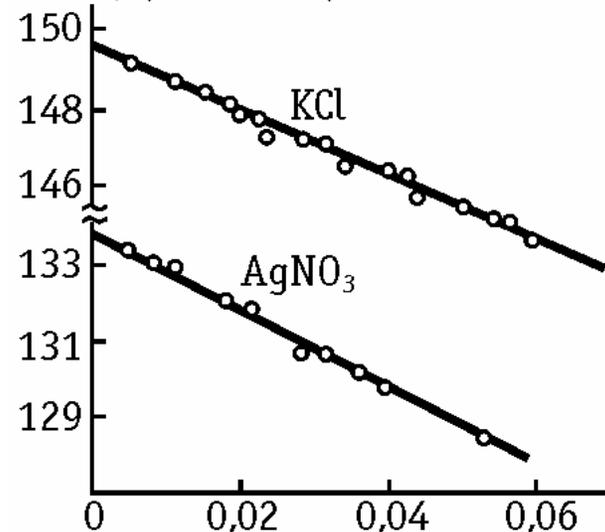
$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\varepsilon} + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

электрофоретический

релаксационный

$$c \leq 0.001 \text{ M}$$

Λ , см²/(Ом · моль)



Уравнение Онзагера-Фуосса

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

Уравнение Робинсона-Стокса

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_{\varepsilon} + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}} \quad c \leq 0.1 \text{ M}$$

Формула Шедловского

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

Эффект Вина

Высокая напряженность электрического поля

$$X = 20-40 \text{ МВ/м}$$



Высокая скорость движения ионов

$$u_i X \tau > \frac{1}{\kappa}$$



Ионная атмосфера не успевает формироваться

$$\Lambda \rightarrow \Lambda^0$$

Эффект Дебая-Фалькенгагена

Высокая частота переменного тока

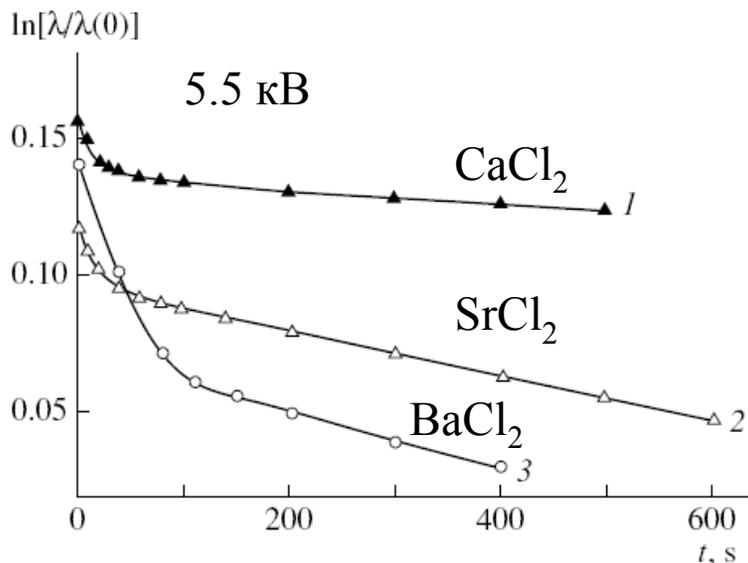
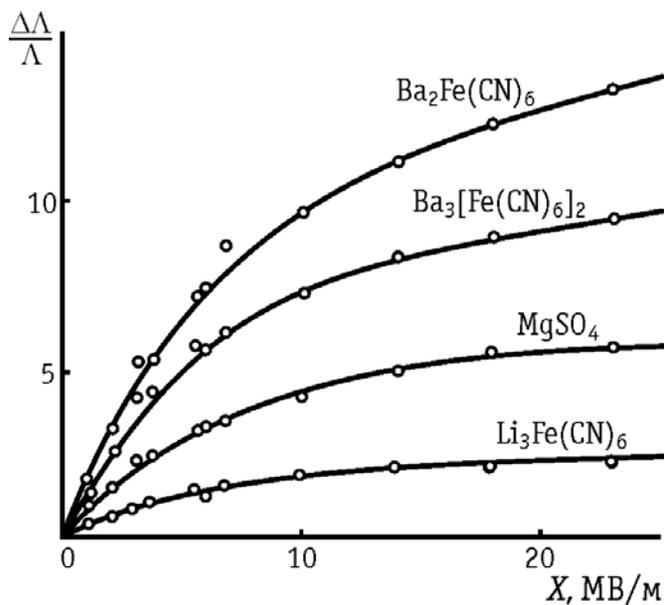
$$\omega > \frac{2\pi}{\tau}$$



Симметрия ионной атмосферы не нарушается



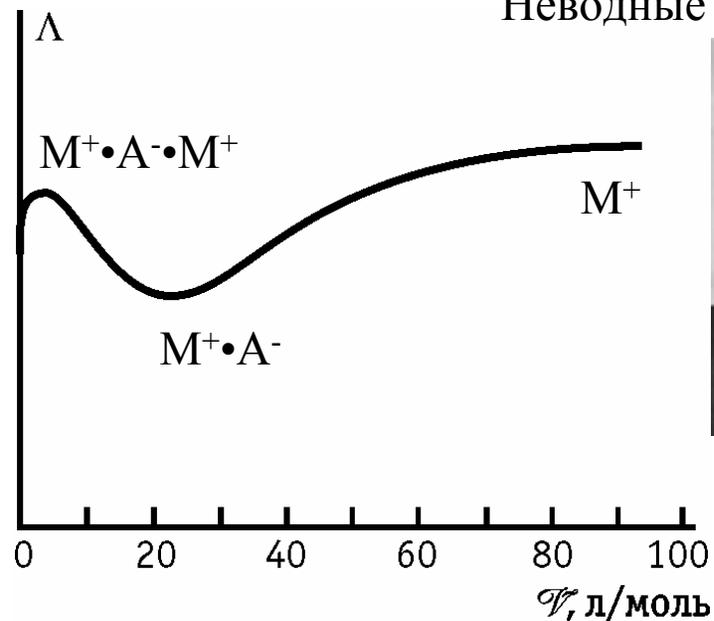
Отсутствует релаксационный эффект



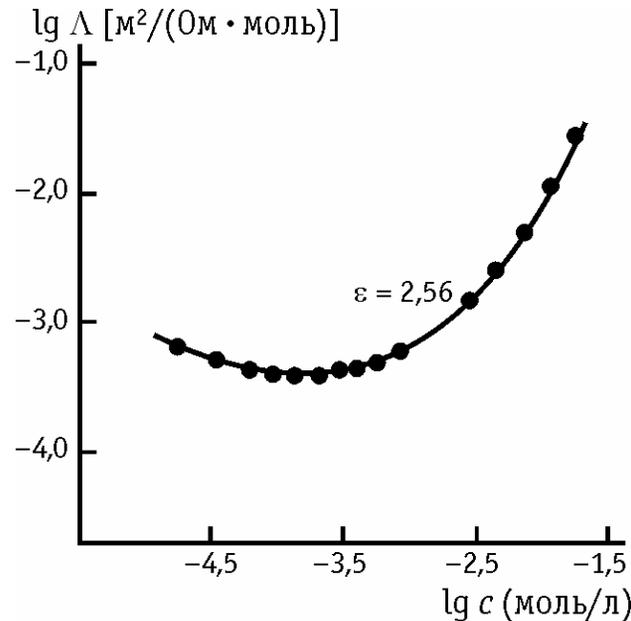
S. M. Gadzhiev,
O. M. Shabanov,
A. O. Magomedova,
S. A. Dzhamalova,
Russian Journal of
Electrochemistry,
39(2003) 1083–1088.

Ионная ассоциация

Неводные растворы с $\epsilon < 35$

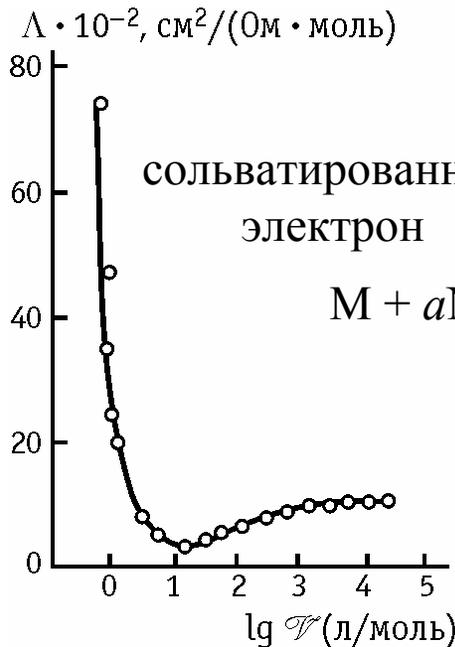


И.А.Каблуков
(1857-1942)



вода-диоксан
нитрат тетраизоамиламмония

V , л/моль
разведение



сольватированный
электрон

