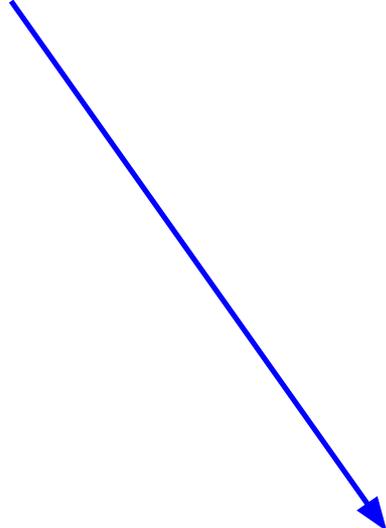
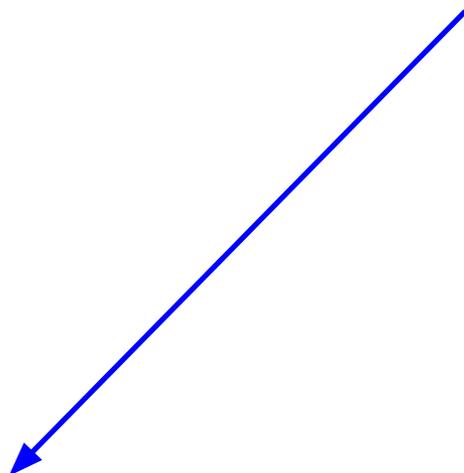


# **Неравновесные явления в растворах электролитов**

# Выйти из равновесия



градиент концентрации  
без изменения состава  
раствора



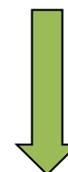
**диффузия**

наложение электрического  
поля, вызывающее  
направленное перемещение  
заряженных частиц



**миграция**

изменение состава  
раствора по отношению  
к равновесному

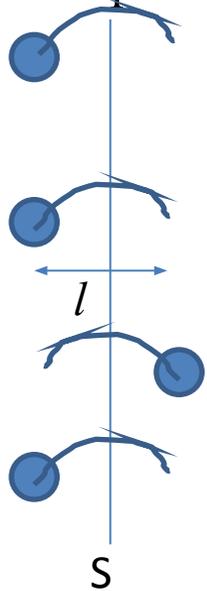


**химическая реакция**

# Диффузия

градиент концентрации

Движение ионов в растворе происходит по принципу прыжка с одного места в растворителе в другое.



$$j_{np} = \frac{1}{2} \frac{l}{\tau} c$$

длина прыжка

$$j = j_{np} - j_{обр} = j_{np} \left( 1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) = \frac{1}{2} \frac{l}{\tau} c \left( 1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right)$$

поток частиц в прямом направлении

время между прыжками

учёт вероятности прыгнуть в каждую сторону

Если параметры раствора (температура, давление, концентрация частиц) меняются незначительно на длине прыжка, то можно считать изменение энергии Гиббса малым. С этой оговоркой разложением в ряд можно пользоваться всегда.

$$j = \frac{1}{2} \frac{l}{\tau} c \left( 1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) \approx -\frac{1}{2} \frac{l}{\tau} c \frac{\Delta G}{RT} \longrightarrow \Delta G = \mu(x+l) - \mu(x) \approx l \frac{d\mu}{dx} \longrightarrow j = -c \frac{l^2}{2\tau} \cdot \frac{1}{RT} \frac{d\mu}{dx}$$

# Диффузия

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln \gamma c \quad \gamma = f(c)$$

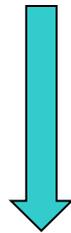
$$\frac{d\mu}{dx} = RT \frac{d(\ln \gamma + \ln c)}{dx} = RT \left( \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \frac{d \ln c}{dx} + \frac{d \ln c}{dx} \right) = RT \frac{d \ln c}{dx} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right) = RT \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right)$$

$$j_{\text{Д}} = -k_{\text{Д}} c_i \text{grad} \mu_i \quad \text{где } k_{\text{Д}} = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$



поток диффузии

постоянная Планка



$$j_{\text{Д}} = -D_i \text{grad} c_i \quad \text{где } D_i = k_{\text{Д}} RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right)$$

**1 закон Фика, 1855 г.**

коэффициент диффузии

**Адольф Фик  
(1829 - 1901)**

# Миграция

градиент электрического поля

электрический  
потенциал

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

поток миграции

напряженность поля

электрическая  
подвижность  
иона

# Диффузия и миграция

$$j = j_D + j_M$$



Эдвард  
Гуггенгейм  
(1901-1970)

Из химической термодинамики:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq i, T, p}$

$$d\bar{G} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i \quad \longrightarrow \quad \bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq i, T, p}$$

электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$

Если ионы сорта  $i$ , в среднем,  
не перемещаются в растворе  
 $j_D + j_M = 0$

$$\longrightarrow \text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu + z_i F \text{grad } \phi = 0$$

$$-k_D c_i \text{grad } \mu_i = \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \phi \quad \longrightarrow \quad k_D = \frac{u_i}{|z_i| F}$$

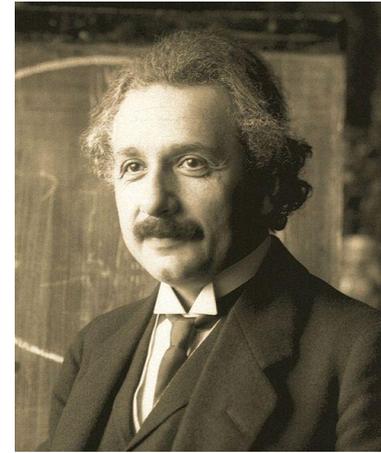
$$D_i = k_D RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \quad \longrightarrow \quad D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right)$$

# Уравнение Нернста-Эйнштейна

Для идеального раствора  $c_i \rightarrow 0$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ ,  $D_i = D_i^0$ ,  $u_i = u_i^0$

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0} u_i^0$$

## Уравнение Нернста-Эйнштейна

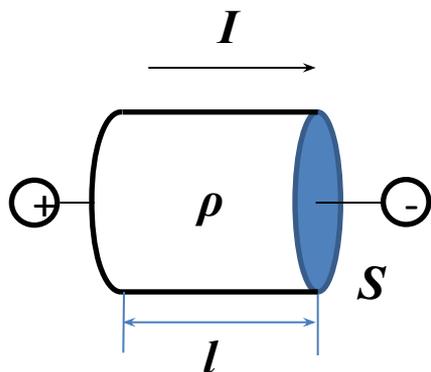
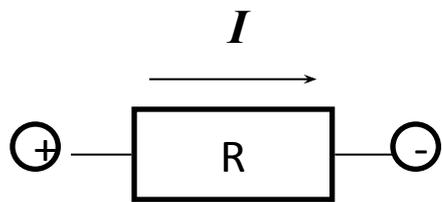


Альберт Эйнштейн  
(1879-1955) 1921 г. –  
Нобелевская  
премия по физике.



Вальтер Герман Нернст  
(1864-1941) 1920 г. –  
Нобелевская  
премия по химии.

# Электропроводность



$$U = IR$$

$R \neq [ ]$

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

$\rho = [ \text{Ом} \cdot \text{м} ]$

Закон Ома: сила тока, текущего по однородному металлическому проводнику, пропорциональна падению напряжения на проводнике (И.В. Савельев, «Курс общей физики», т. 2)

$\rho$  – удельное сопротивление;

$l$  – длина проводника (расстояние между электродами);

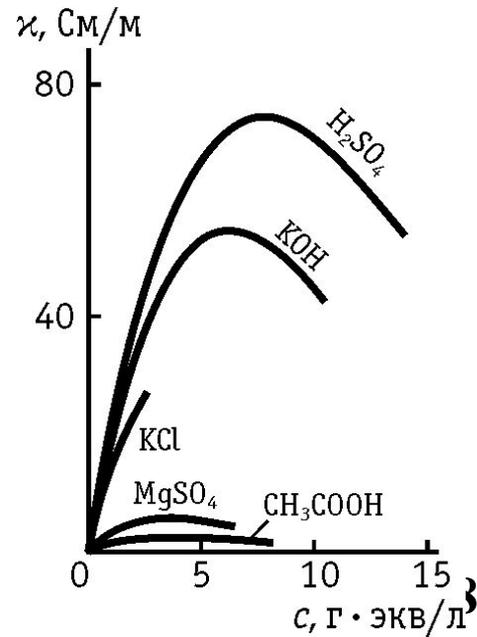
$S$  – площадь поперечного сечения проводника (площадь электродов).

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S \cdot R} \quad \text{- удельная электропроводность}$$

$$\kappa = \left[ \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} \right] = \left[ \frac{\text{См}}{\text{м}} \right] \quad \left( \frac{\text{Сименс}}{\text{м}} \right)$$

электропроводность раствора заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по  $1 \text{ м}^2$  и расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

вещество	См/м
<a href="#">серебро</a>	62 500 000
<a href="#">медь</a>	58 100 000
<a href="#">золото</a>	45 500 000
<a href="#">алюминий</a>	37 000 000
<a href="#">нихром</a>	893 000
<a href="#">графит</a>	125 000
<a href="#">вода морская</a>	3
<a href="#">вода дистилл.</a>	$10^{-4}$
<a href="#">кварцевое стекло</a>	$10^{-16}$



# Эквивалентная электропроводность

$$\Lambda = \frac{K}{z_+ \nu_+ c} = \frac{K}{z_- \nu_- c}$$

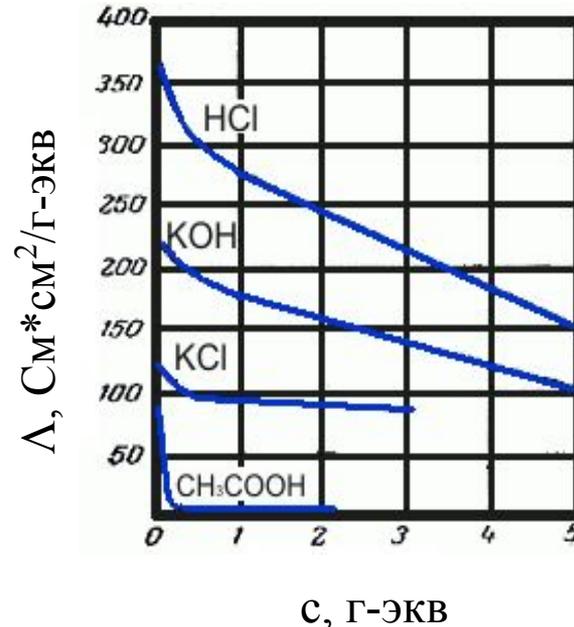
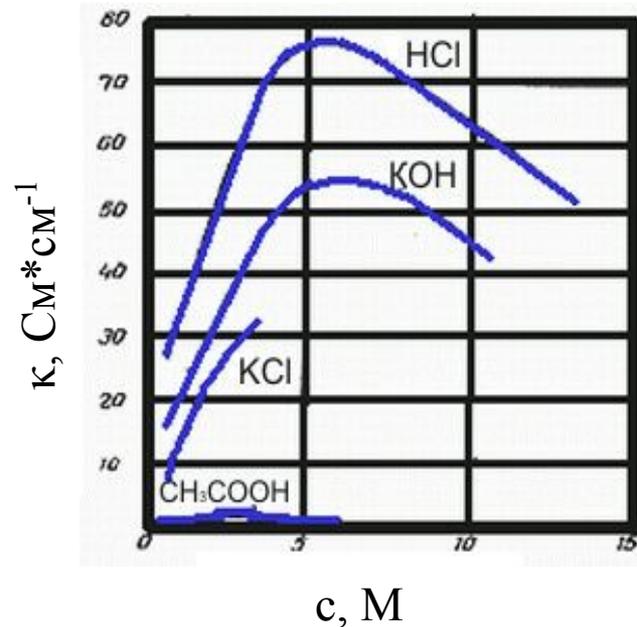
- эквивалентная электропроводность

концентрация – в моль/ м<sup>3</sup> = 10<sup>3</sup> моль/см<sup>3</sup>

$$\Lambda = \left[ \frac{C_M \cdot M^2}{z - \text{ЭКВ}} \right]$$

*грамм-эквивалент* – количество вещества, масса которого в граммах численно равна его эквиваленту. Эквивалент – такое весовое его количество, которое взаимодействует без остатка с 1 экв. водорода (1 вес. частей) или кислорода (8 вес. частей). Н.Л. Глинка, Общая химия.

**И зачем она нужна?**



Удельная электропроводность – характеристика всего раствора.

Эквивалентная электропроводность характеризует способность одной молекулы (моля) электролита переносить ток. Легче сравнивать электролиты между собой.

$\Lambda \rightarrow \Lambda^0$  при ион-ионном взаимодействии  $\rightarrow 0$ , т.е. при бесконечном разбавлении

**Молярная электропроводность разбавленных водных растворов электролитов при 25 °С**

$$\Lambda_C = \Lambda_0 \cdot (1 - a\sqrt{C} + bC)$$

<b>Электролит</b>	<b><math>\Lambda_0</math></b>	<b>a</b>	<b>b</b>
HCl	426	0.37	0.38
HClO <sub>4</sub>	417	0.36	0.4
HNO <sub>3</sub>	420	0.37	0.36
KOH	271	0.45	0.4
CsOH	271	0.45	0.5
AgNO <sub>3</sub>	133.3	0.68	0.35
KCl	149.8	0.63	0.64
NaCl	126.5	0.70	0.74
NaClO <sub>4</sub>	110	0.77	0.6
½BaCl <sub>2</sub>	139.5	1.28	1.74
1/4K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	169	2.48	3.6

**Для диапазона C = 0,001 – 0,1 М**



# Электропроводность

нужны двое

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

$\alpha$  - степень диссоциации  
 $\lambda_+, \lambda_-$  - ионные электропроводности или подвижности ионов

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \alpha = 1, \text{ сильные электролиты}$$

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

$\lambda_+^0, \lambda_-^0$  - предельные электропроводности (предельные подвижности) ионов

Фридрих  
 Вильгельм  
 Кольрауш  
 (1840-1910)

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

В переносе тока участвуют и катион, и анион, каждый движется к своему электроду.

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

Эмпирические  
 соотношения:

Слабые электролиты:

$$\lg \Lambda = const - \frac{1}{2} \lg c$$

Сильные электролиты:

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

# Числа переноса

Число переноса  $t_i$  указывает, каков вклад ионов данного вида  $i$  в суммарную удельную электропроводность.

Электрическое число переноса - доля тока, создаваемого ионами данного вида  $i$ .

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

В растворе бинарного электролита  $t_+ + t_- = 1$

$$t_i = \frac{|z_i|c_i\lambda_i}{\sum_k |z_k|c_k\lambda_k} = \frac{|z_i|c_i\lambda_i}{K} \quad \text{- если в растворе несколько электролитов}$$

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

# Предельные электропроводности ионов

Модель: движение макроскопического шарика в вязкой жидкости

Закон Стокса:  $v = \frac{P}{6\pi\eta r}$  - скорость движения шарика радиусом  $r$  под действием силы  $P$  в среде вязкостью  $\eta$ .

напряжённость электрического поля

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

$$F = e_0 N_A$$

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

постоянная Фарадея

Из уравнения

Нернста -Эйнштейна:

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



Джордж  
Габриэль  
Стокс  
(1819-1903)

уравнение Стокса-  
Эйнштейна:

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

# Размер иона имеет значение

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i} \longrightarrow r_i - \text{стоксовский радиус}$$

Ион	Ионный радиус, нм	$\lambda_0$ (25 С), См*см <sup>2</sup> *г-экв <sup>-1</sup>	Стоксовский радиус, нм
Li <sup>+</sup>	0,068	38,7	0,236
Na <sup>+</sup>	0,095	50,1	0,183
K <sup>+</sup>	0,133	73,5	0,124
Rb <sup>+</sup>	0,148	77,8	0,118 (!)
Cs <sup>+</sup>	0,169	77,3	0,118 (!)
Br <sup>-</sup>	0,196	78,1	0,117 (!)

Стоксовский радиус, рассчитанный из данных по эквивалентной электропроводности, меньше или больше, чем радиус, полученный по кристаллографическим данным. Причина – гидратация ионов. Маленькие ионы создают сильное поле.

# Правило Вальдена – Писаржевского

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

1) Для растворителей →

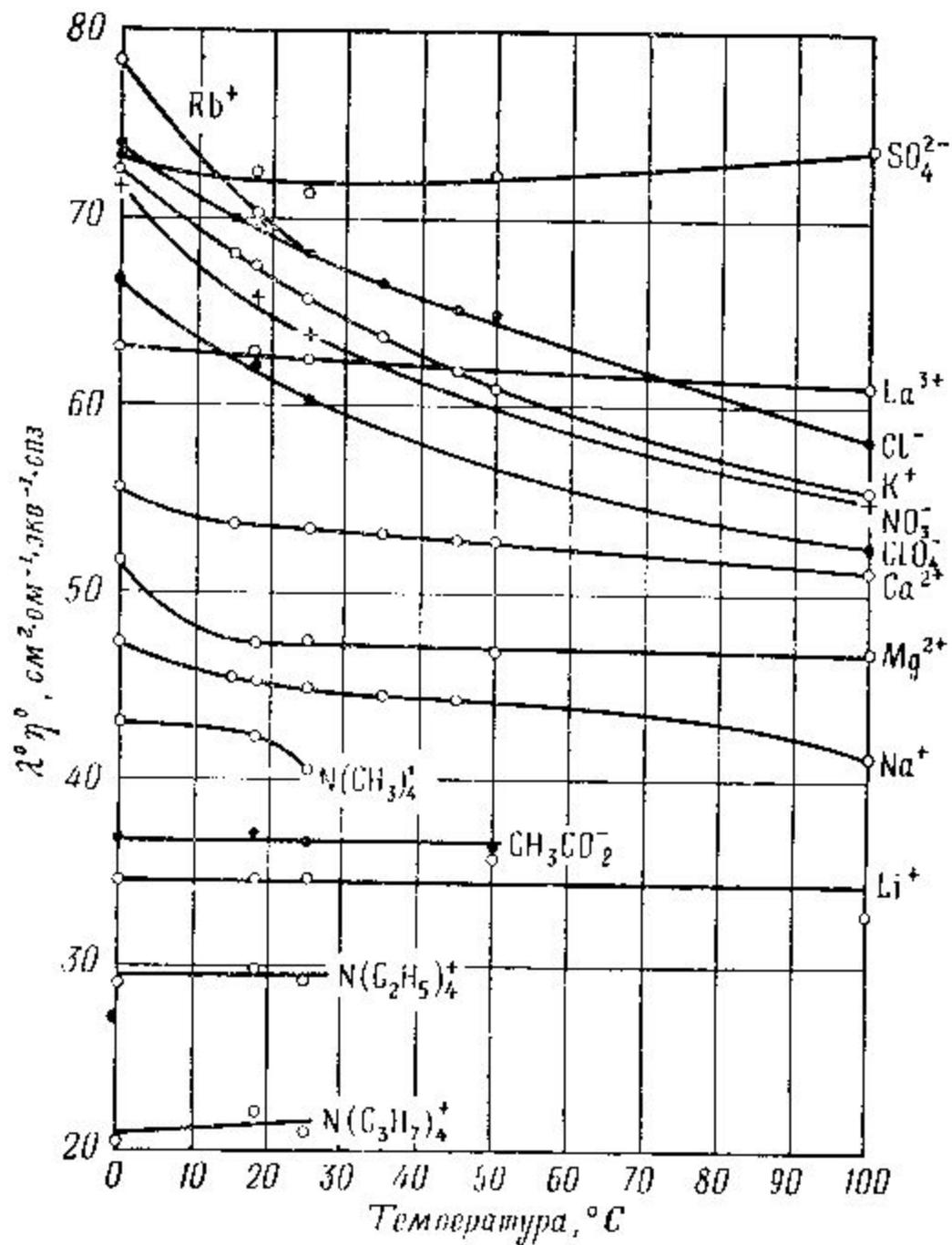
№	Растворитель	$\Lambda \cdot \eta$ , См·Н·с/моль
1	Вода	0,62
2	Метанол	0,57
3	Этанол	0,54
4	Ацетон	0,53
5	Бензонитрил	0,50
6	Нитрометан	0,58

t, С	0	18	100
$\Lambda \cdot \eta$	0.556	0.563	0.560

← 2) Для разных температур на примере пикрата тетраэтиламмония

3) Для разных концентраций на примере метафосфата натрия →

C, % мас.	100	5	0,5
$\Lambda \cdot \eta$	74,3	73,3	73,3



Изменение произведения  $\lambda^2 \eta^0$  с температурой.

## Аномальная подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах

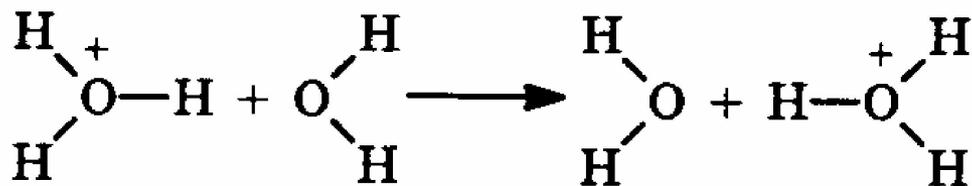
Ион водорода в водных растворах существует в виде иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который дополнительно гидратируется 3 – 4 молекулами воды с образованием, например, комплекса  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .

Подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах многократно превышает подвижность всех остальных ионов.

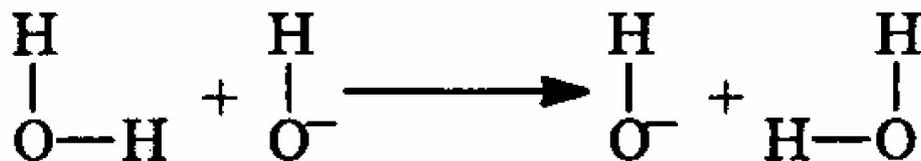
Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
$\text{H}^+$	225	315	349,8	441,4	630
$\text{OH}^-$	105	171	198,3	—	450

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
$\text{Li}^+$	19,4	32,8	38,7	58,0	115
$\text{Na}^+$	26,5	42,8	50,1	73,7	145

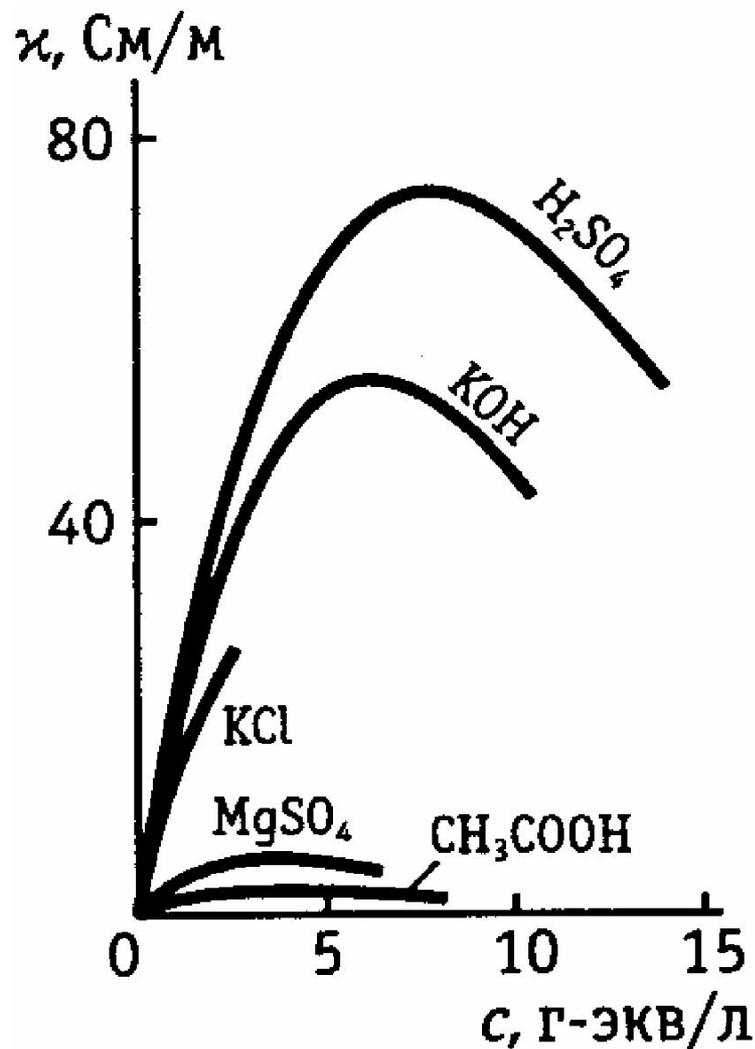
Объяснение сверхподвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах – эстафетный механизм, непосредственный перескок протона от комплекса гидроксония к соседней молекуле воды (квантово-механическое протонное туннелирование).



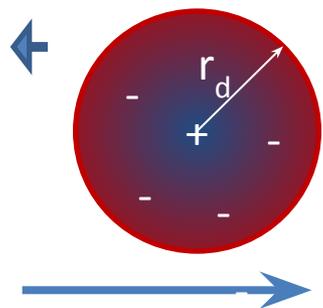
или от молекулы воды на ион гидроксила



Благодаря этому «чемпионами» удельной электропроводности являются растворы сильных кислот ( $t_{\text{H}^+} \rightarrow 1$ ) и щелочей ( $t_{\text{OH}^-} \rightarrow 1$ ).



# Влияние ионной атмосферы. Электрофоретический эффект.



Направление внешнего поля

Центральный ион и ионная атмосфера заряжены противоположно. Ионная атмосфера движется навстречу центральному иону, движение которого, соответственно, тормозится.

$1/\kappa$  - радиус ионной атмосферы  $r_d$

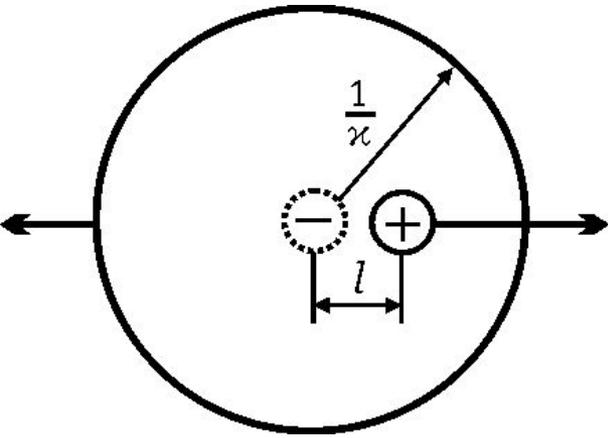
$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)}$$

$$\lambda_i = \lambda_u - \lambda_{атм} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i} - \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \lambda_i^0 - \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)} = \lambda_i^0 - |z_i| b_\vartheta \sqrt{c}$$

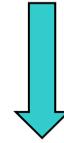
$$\lambda_i = \lambda_i^0 - |z_i| b_\vartheta \sqrt{c} \quad \text{где} \quad b_\vartheta = \frac{e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{10^3 2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$$

Снижение электропроводности центрального иона из-за торможения ионной атмосферой.

# Влияние ионной атмосферы. Релаксационный эффект.



Причина та же, что и при электрофоретическом эффекте. Это приводит к смещению центра ионной атмосферы и, как следствие, возникновению электростатической силы, которая стремится вернуть ион назад, и, тем самым, уменьшает скорость его движения.



ослабление внешнего электрического поля  $X - \Delta X$

$$\lambda_i = (\lambda_i^o - |z_i| b_\vartheta \sqrt{c}) \left( 1 - \frac{\Delta X}{X} \right) \xrightarrow{\text{первое приближение}} \lambda_i = \lambda_i^o - |z_i| b_\vartheta \sqrt{c} - \lambda_i^o \frac{\Delta X}{X}$$

диффузия  $\longrightarrow$  разрушение ионной атмосферы за время  $\tau$   $\xrightarrow{\text{формула Эйнштейна-Смолуховского}}$   $x^2 = 2D_i t$   $\longrightarrow$

$$\tau = \frac{1}{2D_i \kappa^2} \approx \frac{e_0}{2kT u_i \kappa^2} \longrightarrow l = v_i \tau = u_i X \tau = \frac{e_0 X}{2kT \kappa^2} \longrightarrow X = \frac{l 2kT \kappa^2}{e_0}$$

$$\Delta X \approx \frac{l}{\kappa^{-1}} \frac{e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 (\kappa^{-1})^2} = \frac{l e_0 \kappa^3}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \longrightarrow \frac{\Delta X}{X} \approx \frac{e_0^2 \kappa}{8\pi \epsilon \epsilon_0 kT}$$

# Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера



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

- в растворе 1,1-валентного электролита, Л. Онзагер.

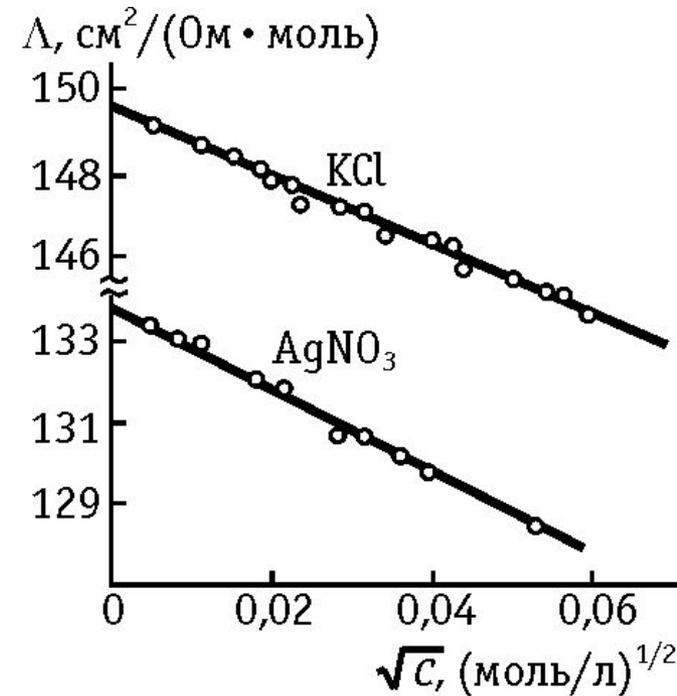
$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_{\vartheta} + b_p \lambda_i^0) \sqrt{c}$$

Ларс Онзагер  
(1903-1976),  
1968 г. –  
Нобелевская  
премия по  
химии.

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

электрофоретический

релаксационный



# Электропроводность. Теория vs. эксперимент

## REPORT ON A REVISION OF THE CONDUCTIVITY THEORY.

BY L. ONSAGER.

(Received 21st March, 1927.)

*Introduction.*—This paper presents a modification of the Debye-Hückel theory for the conductivity of strong electrolytes.

Debye and Hückel start from the assumption, that the fall in molar conductivity which occurs with increasing concentration is chiefly due to the electrostatic forces between the ions.

As Debye has told you in his paper, the velocity of an ion in a conducting electrolyte will be affected by its ionic atmosphere in two different ways. Firstly, as the ion moves, the concentration disturbance in its

NaIO <sub>3</sub>	77.42	51.39	48.0	3.4
NaNO <sub>3</sub>	105.34	58.27	52.5	5.8
KCl	129.93	59.94	56.4	3.5
KBr	132.04	62.17	56.7	5.5
KI	130.52	51.53	56.5	- 5.0
KIO <sub>3</sub>	98.41	54.18	51.4	2.8
KClO <sub>3</sub>	119.47	58.16	54.7	3.5
KNO <sub>3</sub>	126.41	65.67	55.8	9.9
KCNS	121.04	54.10	55.0	- 0.9
CsCl	133.08	53.75	56.9	- 3.2
AgNO <sub>3</sub>	115.82	62.35	54.1	8.3
TiNO <sub>3</sub>	127.55	63.40	56.0	7.4

TABLE II.

	$\Lambda_0$	$\kappa_{exp.}$	$\kappa_{theor.}$	Diff.
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	116.95	92.8	86.9	+ 5.9
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	113.42	97.8	85.5	+ 12.3
CaCl <sub>2</sub>	116.69	88.0	86.1	+ 1.9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	113.56	97.4	85.6	+ 11.8
MgCl <sub>2</sub>	110.88	83.2	84.1	- 0.9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132.23	81.0	92.1	- 11.1

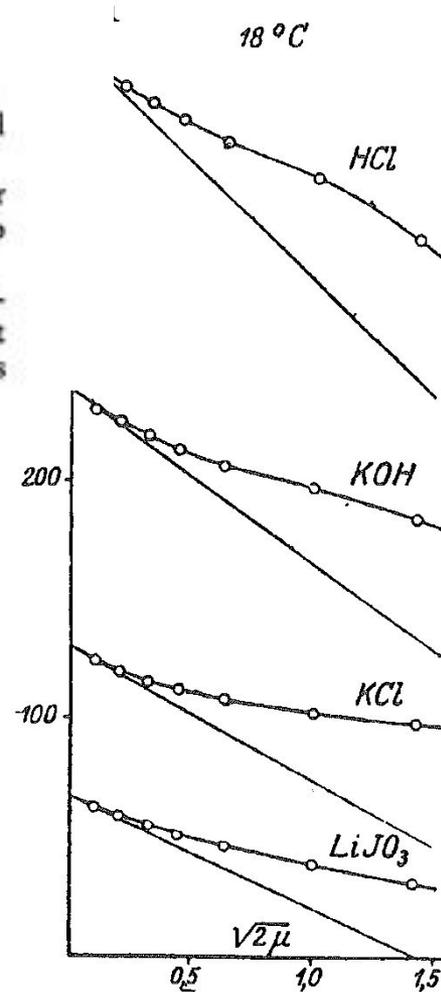


FIG. I.



Lars Onsager

# Эффект Вина

Рост электропроводности - при высокой напряжённости электрического поля.

Высокая напряжённость электрического поля

Высокая скорость движения ионов

Ионная атмосфера не успевает образоваться

$X \approx 20 - 40$  МВ/м

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

$$\Lambda \rightarrow \Lambda_0$$

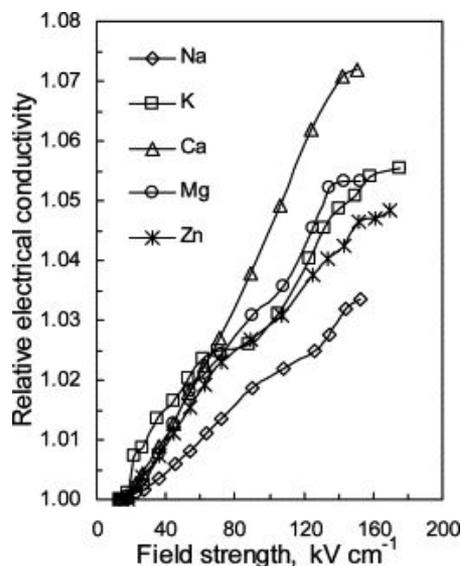
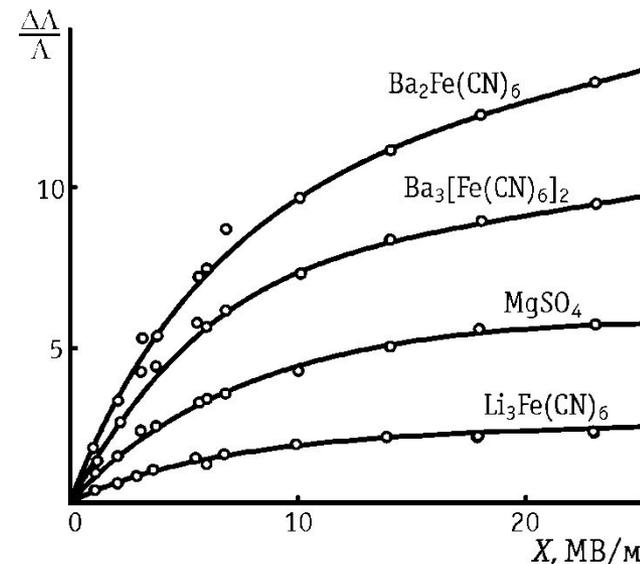


Fig. 4. Relative (to the smallest applied  $E$ ) electrical conductivities of  $5.00 \times 10^{-4}$  N nitrate solutions made of different cations as functions of electrical field strength.

C.B Li, S.P Friedman. **An apparatus for measuring the Wien effect in suspensions.** Colloids and Surfaces A. v. 222, I. 1-3, 2003, p. 133-140.



Слабые электролиты: + диссоциация в сильном поле

# Эффект Дебая - Фалькенгагена

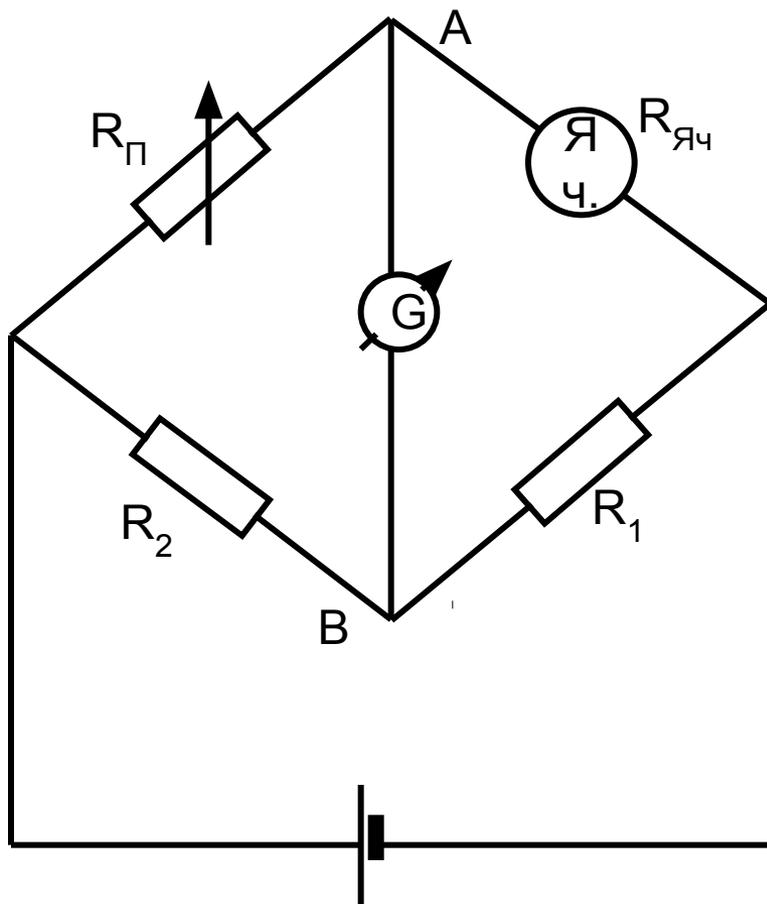
Рост электропроводности - при высоких частотах переменного тока

Высокая частота переменного тока  
 $\omega > 2\pi/\tau$

Симметрия ионной атмосферы не нарушается

Отсутствует релаксационный эффект

# Измерение электропроводности (сопротивления) электролитов при постоянном токе. Схема моста Уитстона

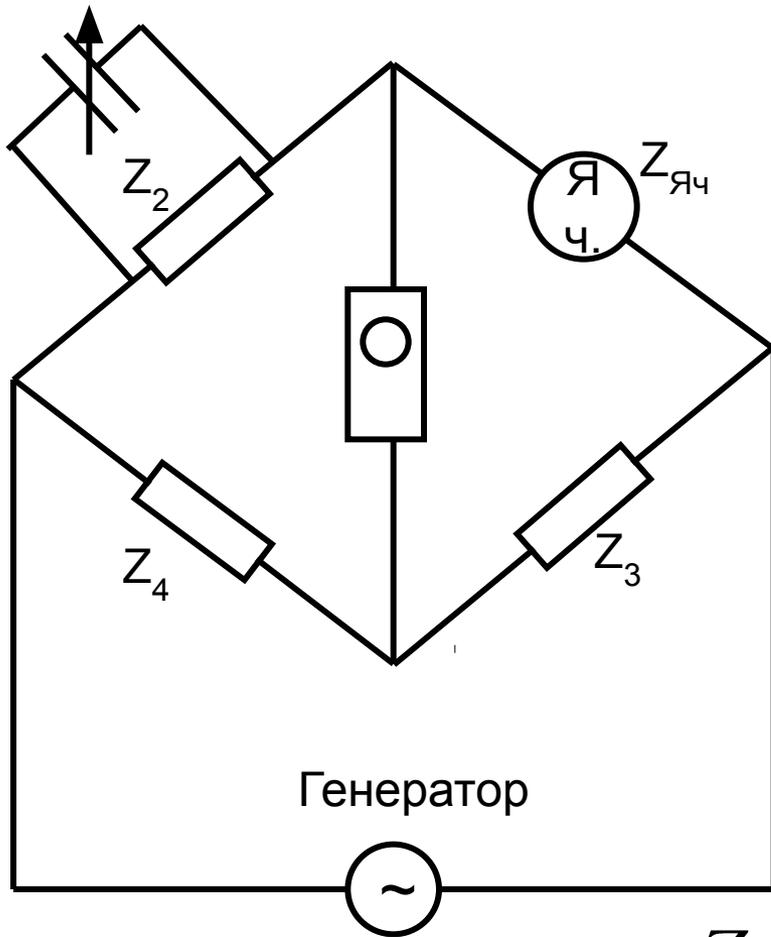


$$I_G = 0$$

$$V_A = V_B$$

$$R_{\text{Яч}} = R_{\Pi} (R_1 / R_2)$$

# Измерение электропроводности (сопротивления) электролитов при переменном токе. Схема моста



импеданс

$$Z = U(t) / I(t) = |Z| \cdot e^{i\nu} = Z' + i \cdot Z''$$

$$Y = 1/Z = Y' + i \cdot Y'' \quad \text{адмитанс}$$

$$U(t) = U_m \cdot \sin(\omega t); \quad I(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \nu)$$

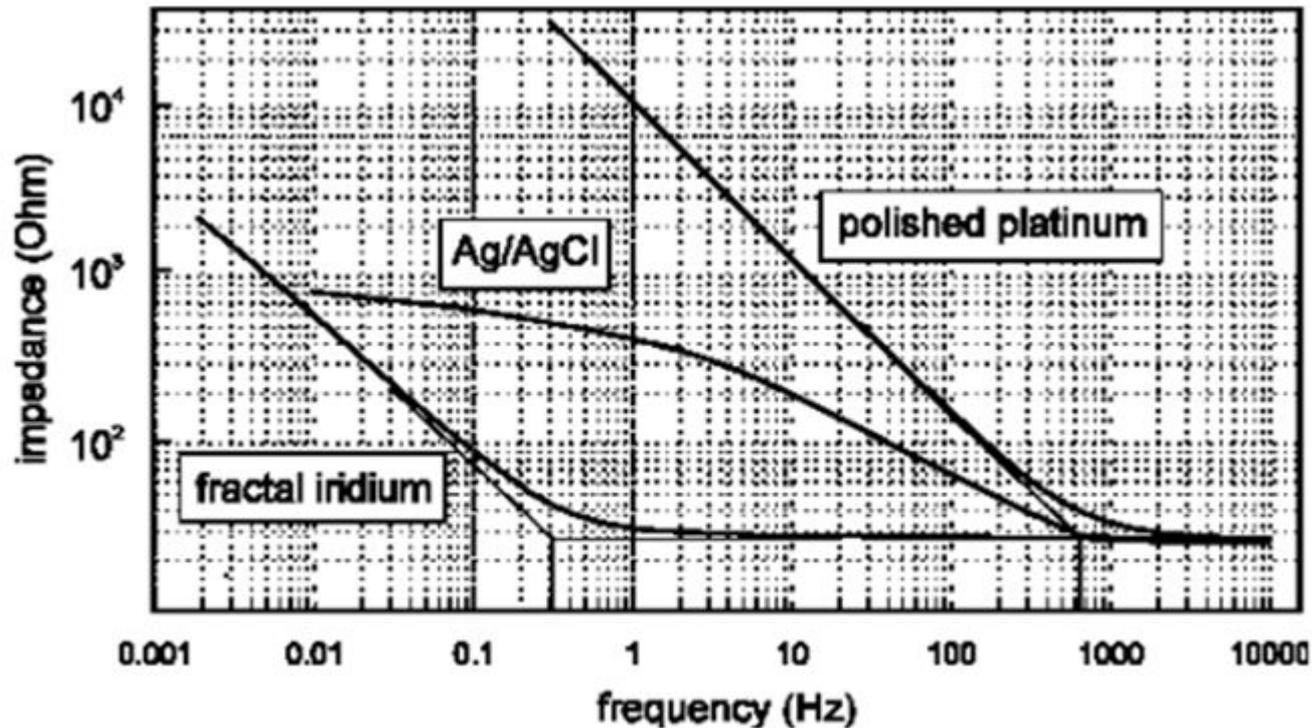
$$Z' = R_{\text{посл}}$$

$$Z'' = -\frac{1}{\omega \cdot C_{\text{посл}}}, \quad Y' = \frac{1}{R_{\text{пар}}}, \quad Y'' = \omega \cdot C_{\text{пар}}$$

$$Z_1 = R_{\text{Яч.}} + \frac{1}{j\omega C_{\text{Яч.}}}$$

$$\omega = 0.5 \Leftrightarrow 10 \text{ кГц}$$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4}$$



Импеданс электрода как функция приложенной частоты. Частота, при которой наблюдается независимость импеданса для Ir-фрактала составляет 0.3 Гц и 700 Гц для гладкого платинового электрода.

Данный метод может быть использован для измерения емкости электрода. В некоторых случаях такая необходимость существует.

# Метод кондуктометрии

Метод позволяет изучать свойства растворов электролитов в любых растворителях, в широком интервале температур, давлений и концентраций.

Для обеспечения высокой точности измерений сопротивление растворов должно измеряться с точностью не ниже 0,01%. Для этого обеспечивают

1) регулирование температуры не ниже 0,1°; 2) устранение поляризации электродов; 3) применение прецизионной аппаратуры;

Основное уравнение:  $\kappa = (1/R) \cdot K$

где  $\kappa$  - удельная электропроводность раствора, R - сопротивление, K – постоянная ячейки.

Постоянную ячейки находят по растворам с известной величиной электропроводности.

Применяется для прямого определения концентрации электролитов и в варианте титрования.

Удельная электропроводность растворов KCl  
(для калибровки кондуктометрической ячейки),  
 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

t, °C	Концентрация KCl, моль/л		
	0,01	0,10	1,00
0	0,07751	0,7154	6,543
18	0,12226	1,1191	9,820
20	0,12757	1,1667	10,202
25	0,14114	1,2886	11,173

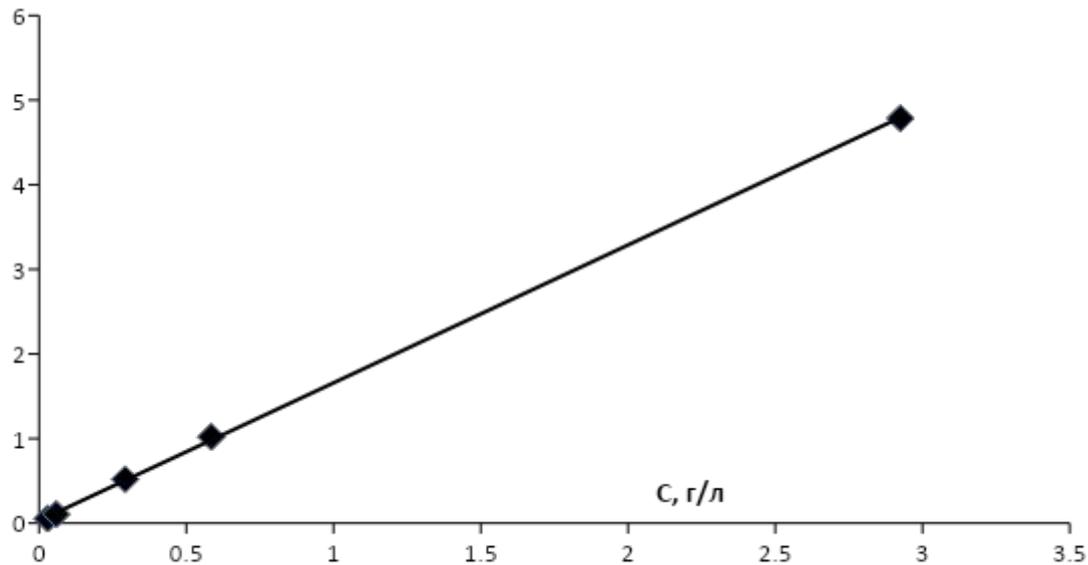
# Примеры применения метода кондуктометрии

1. Определение удельной электропроводности воды и растворителей
2. Определение константы диссоциации слабого электролита
3. Определение растворимости труднорастворимой соли
4. Определение константы устойчивости и стехиометрического состава комплексных соединений
5. Измерения в неводных средах

# Прямая кондуктометрия

Пример градуировочной зависимости для электролита NaCl в диапазоне концентраций 0,02 – 3 г/л

Уд. эл-ть, мСм\*см-1



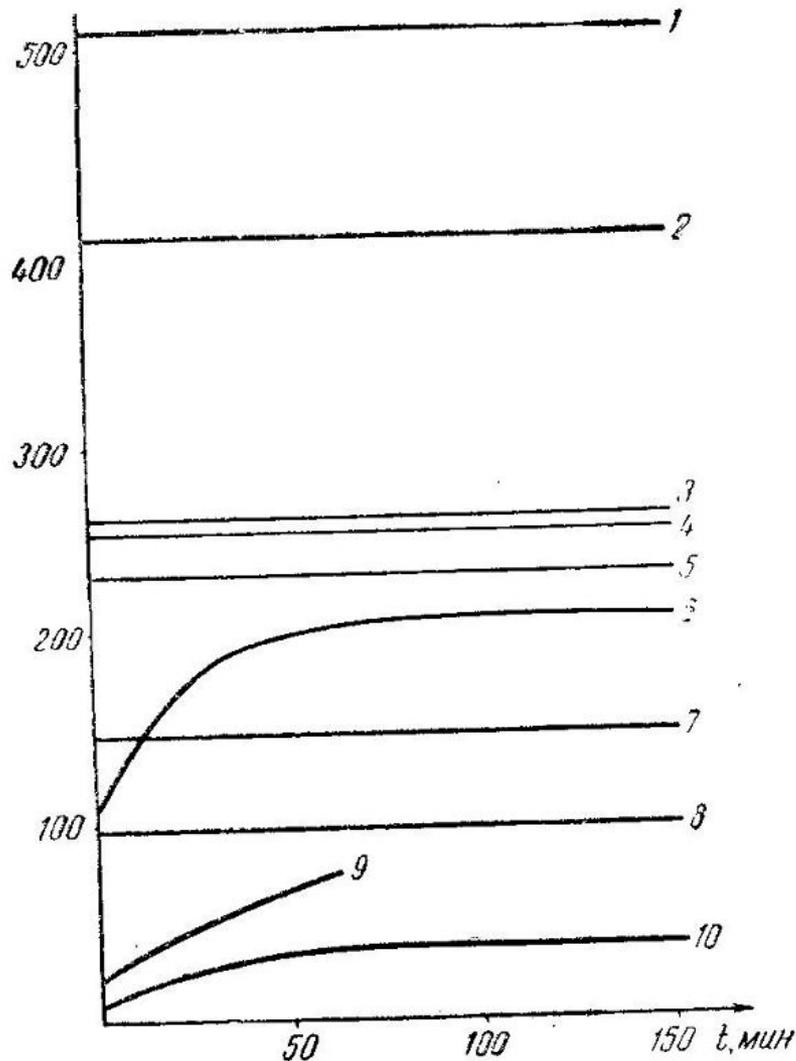
1. Определение электропроводности природных и техногенных вод
2. Установление полноты определения ионного состава по макрокомпонентам

## Установление возможности ионизации комплексных соединений по величинам эквивалентной электропроводности их растворов

Формула	125	250	500	1000	2000	4000
Пятиионные электролиты						
$K_4[Fe(CN)_6]$	-	477	520	558	-	-
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	-	433	458	528	-	-
Четырехионные электролиты						
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	343	378	401	426	442	-
$AlCl_3$	342	371	393	413	-	-
Трехионные электролиты						
$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$	204.9	218.8	225.6	196.5	-	-
$K_2[PtBr_6]$	226	240	268	286	-	-
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	240	248	254	258	-	-
Двухионные электролиты						
$K[PtNH_3Cl_3]$	96.6	101.3	103.3	106.8	111.2	-
$[Co(NH_3)_3Py(NO_2)_2]Cl$	-	-	-	91.7	102.1	114
Электролиты, не диссоциирующие на ионы						
$(NH_3 NO_2)_2ClONPt$	-	-	-	1.35	3.37	3.75
$(NH_3 NO_2)_2BrONPt$	-	-	-	0.95	3.42	3.79

$\Lambda, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

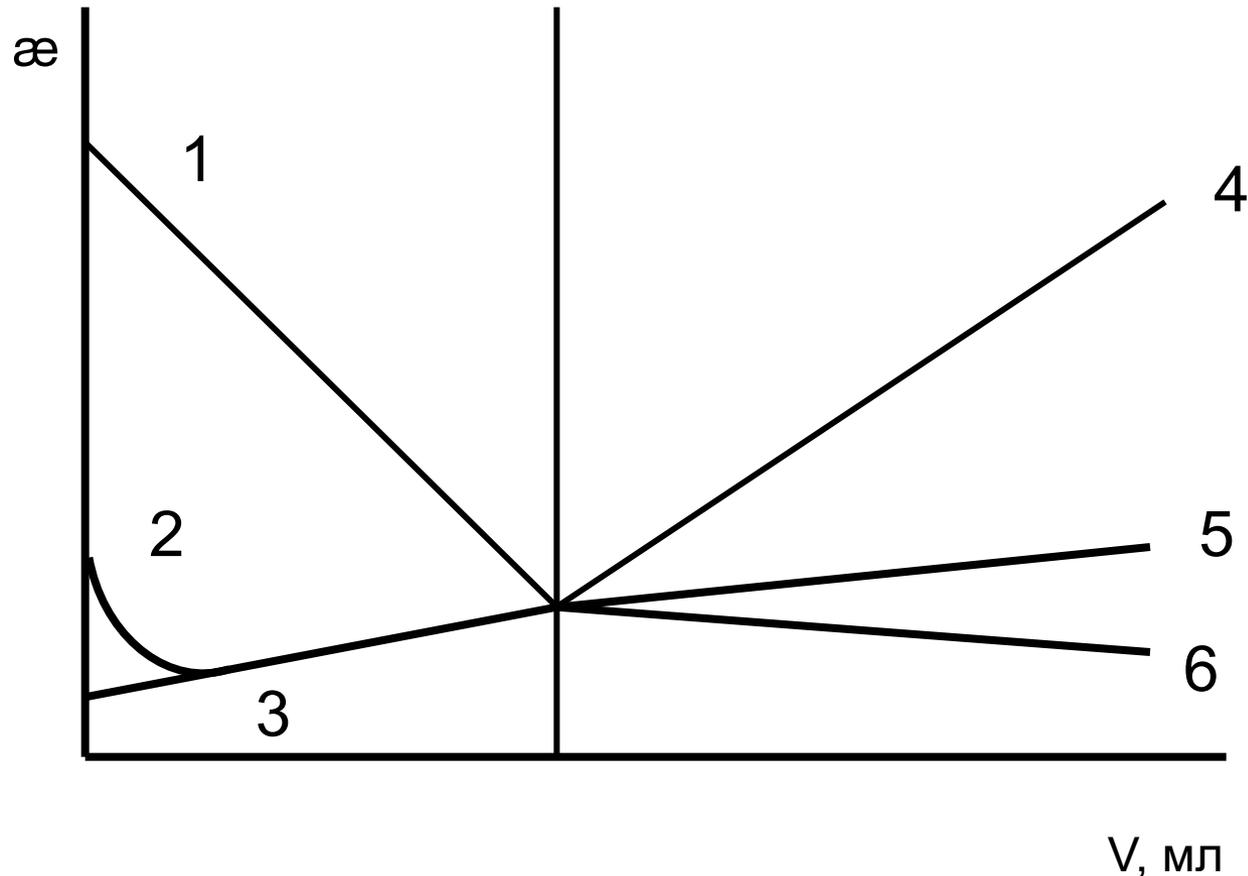
Растворитель- вода



2 иона – 100;  
3 иона – 230-260;  
4 иона – 400  
5 ионов - 500

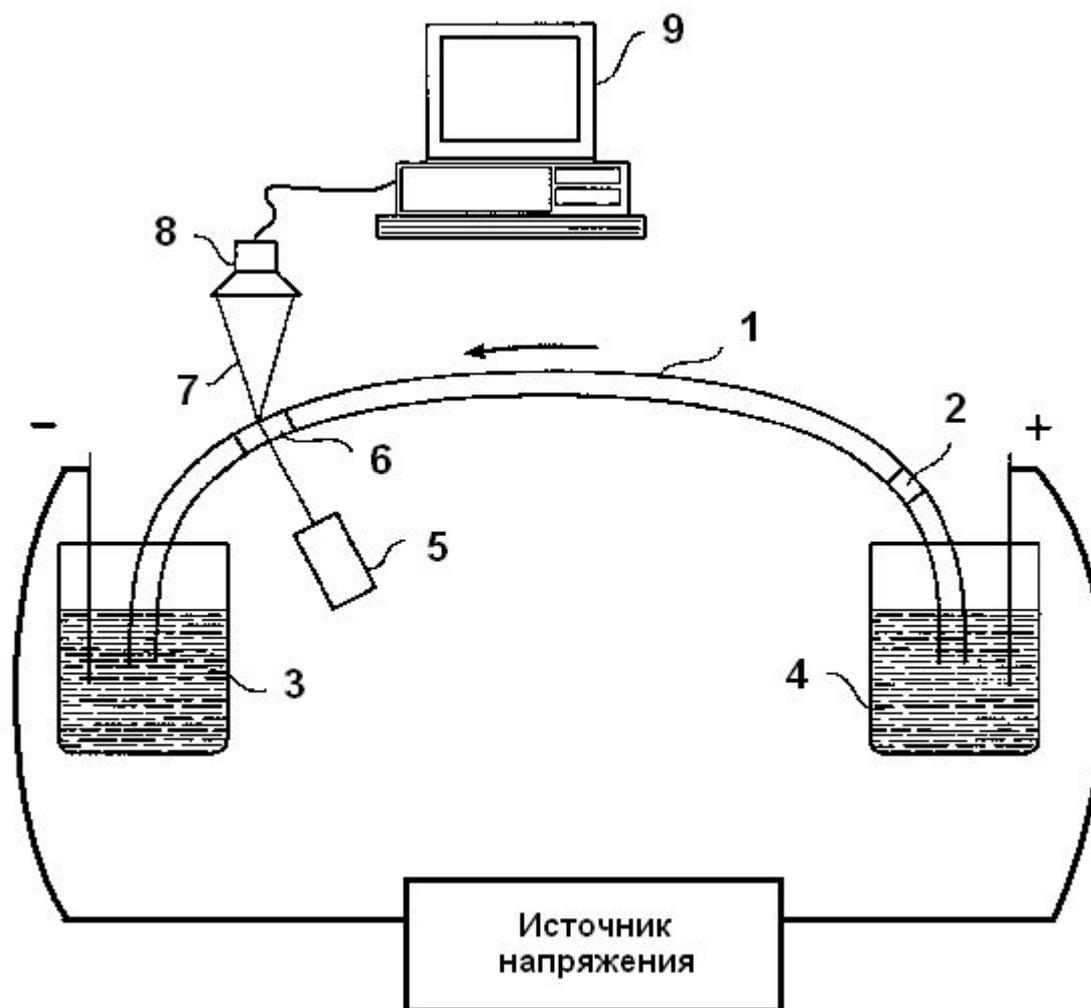
Зависимость  $\Lambda$  от числа ионов, находящихся во внешней сфере: 1 –  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ ; 2 -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ ; 3 -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ; 4 -  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ; 6 –  $\text{K}[\text{NH}_3\text{Cl}_5\text{Pt}]$ ; 7 -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$ ; 8 -  $\text{Pt}(\text{H}_3)_2(\text{NH}_3)$ ; 9 –  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ; 10 -  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$  при разбавлении  $V = 1000$ , кроме кривой 6, где  $V = 125$ .

# Примеры кондуктометрических кривых кислотно-основного титрования

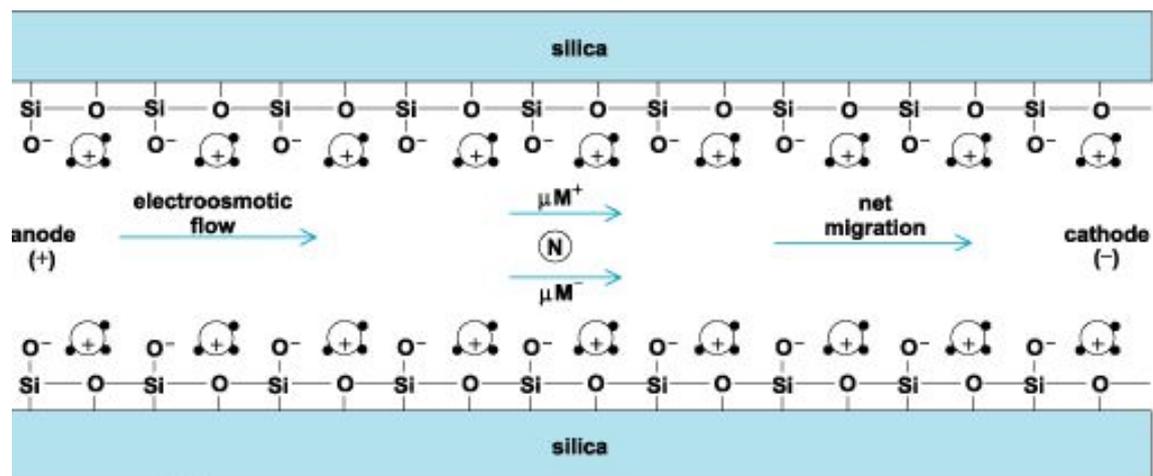


1 и 4 – кислота и щелочь; 1 и 5 – титрант и продукт имеют низкую электропр.; 1 и 6 – титрант имеет низкую электропроводность; 2 и 4 – слабая кислота сильным основанием; 3 и 4 – очень слабая кислота сильным основанием

# Капиллярный электрофорез

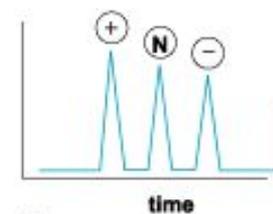


# Схема движения потоков в капилляре



Key:  hydrated cations

a)



(b)

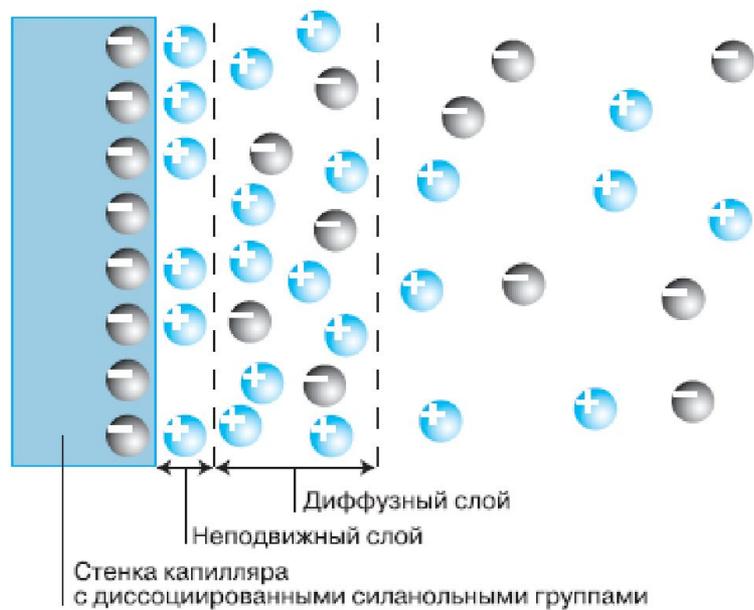


Рис. 1а. Структура двойного электрического слоя.

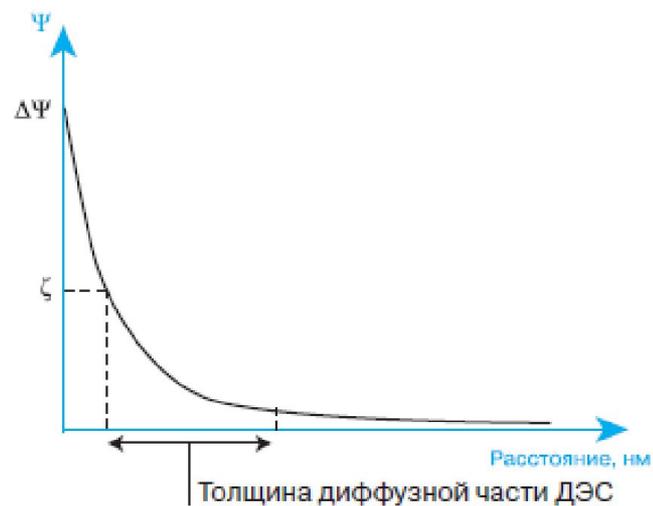


Рис. 1б. Распределение зарядов в ДЭС.

# Гель-электрофорез

