

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ**
Часть II. Ионный транспорт. Кулонометрия

Учебное пособие

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2010

Содержание

| | |
|---|----|
| 1. Теория..... | 4 |
| 1.1. Поток вещества. Миграция, диффузия и конвекция | 4 |
| 1.2. Электропроводность раствора электролита | 5 |
| 1.3. Концентрационная зависимость электропроводности..... | 8 |
| 1.4. Числа переноса ионов | 10 |
| 1.5. Методы определения чисел переноса | 11 |
| 1.6. Диффузия ионов в бинарном электролите | 17 |
| 1.7. Кулонометрия | 17 |
| 2. Примеры решения задач..... | 19 |
| 3. Задачи | 31 |

$$\kappa^c = F(z_+ c_+ U_+^c + |z_-| c_- U_-^c), \quad (12)$$

или

$$\kappa^c = \alpha F c (z_+ \nu_+ U_+^c + |z_-| \nu_- U_-^c), \quad (13)$$

где ν_+ и ν_- – число ионов, на которое диссоциирует электролит, а α – степень электролитической диссоциации; для сильного электролита $\alpha \approx 1$.

Чтобы исключить непосредственное влияние концентрационного фактора при сопоставлении характеристик электропроводности разных электролитов, вводят молярную электрическую проводимость (молярную электропроводность) раствора:

$$\Lambda^c = \kappa^c / c = \alpha F (z_+ \nu_+ U_+^c + |z_-| \nu_- U_-^c), \quad (14)$$

измеряемую в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Заметим, что влияние концентрации раствора на Λ^c при этом не исчезает, т.к. ионные подвижности меняются с концентрацией, как и α .

Молярные электропроводности отдельных ионов, называемые также молярными ионными подвижностями, определяются соотношениями:

$$\lambda_+^c = z_+ F U_+^c; \lambda_-^c = |z_-| F U_-^c \quad (15)$$

и измеряется в тех же единицах, что и Λ^c . С учетом (15) формула (14) принимает вид:

$$\Lambda^c = \alpha [\nu_+ \lambda_+^c + \nu_- \lambda_-^c], \quad (16)$$

а в случае сильного электролита, когда $\alpha \approx 1$:

$$\Lambda^c = \nu_+ \lambda_+^c + \nu_- \lambda_-^c. \quad (17)$$

У слабого электролита при $c \rightarrow 0$ значение $\alpha \rightarrow 1$, поэтому молярная электропроводность как сильного, так и слабого электролита при очень сильном разбавлении

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0. \quad (18)$$

Вместо λ_+^0 и λ_-^0 можно встретить иные обозначения: λ_+^∞ и λ_-^∞ , отвечающие бесконечному разбавлению раствора. Соотношение (18) представляет закон аддитивности Кольрауша, отражающий независимость перемещения аниона и катиона в растворе бинарного электролита. Из (16) и (18) следует:

$$\frac{\Lambda^c}{\Lambda^0} = \alpha f_\lambda, \quad (19)$$

где f_λ – коэффициент электрической проводимости:

$$f_\lambda = \frac{U_+^c + U_-^c}{U_+^0 + U_-^0}. \quad (20)$$

У слабого электролита $f_\lambda \approx 1$, поэтому, используя (19), можно определить степень электролитической диссоциации:

$$\alpha \approx \Lambda^c / \Lambda^0. \quad (21)$$

Напротив, в случае сильного электролита $\alpha \rightarrow 1$, а потому

$$f_\lambda \approx \Lambda^c / \Lambda^0. \quad (22)$$

Коэффициент электрической проводимости является, в некотором смысле, аналогом коэффициента активности, учитывая на феноменологическом уровне специфику межионных взаимодействий в условиях миграционного переноса.

Наряду с молярной, в ходу и эквивалентная проводимость (эквивалентная электропроводность раствора бинарного электролита). Она позволяет нивелировать влияние не только концентрации, но и валентного типа электролита в ходе сравнения проводимости разных растворов:

$$\Lambda^{\circ} = \kappa^{\circ} / z_{+} \nu_{+} c = \kappa^{\circ} / |z_{-}| \nu_{-} c. \quad (23)$$

Привлекая (23) и условие электронейтральности: $\nu_{+} z_{+} = \nu_{-} |z_{-}|$, можно записать:

$$\Lambda^{\circ} = \alpha F [U_{+}^{\circ} + U_{-}^{\circ}] = \alpha [\lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}], \quad (24)$$

где $\lambda_{+}^{\circ} = F U_{+}^{\circ}$ и $\lambda_{-}^{\circ} = F U_{-}^{\circ}$ – эквивалентные электропроводности отдельных ионов (эквивалентные ионные подвижности). Именно они обычно фигурируют в справочных таблицах, при этом различие между молярной и эквивалентной ионной подвижностью, как правило, отражено не в индексе, а в форме записи. К примеру, $\lambda(1/2 \text{ Cu}^{2+})$ – эквивалентная, а $\lambda(\text{Al}^{3+})$ – молярная электропроводность иона Cu^{2+} и Al^{3+} соответственно.

Молярная и эквивалентная ионные подвижности связаны простым соотношением:

$$\lambda_i^{\circ} = |z_i| \lambda_i^{\circ}, \quad (25)$$

совпадая между собой только для однозарядных ионов.

Различие между λ_i° и λ_i° необходимо учитывать и при записи выражений для Λ° и Λ° , указывая формульную единицу соединения. Так, для миллимолярных растворов сульфата серебра и хлорида лантана при 298K значение $\Lambda^{\circ}(1/2 \text{ Ag}_2\text{SO}_4) = 135,1$ и $\Lambda^{\circ}(1/3 \text{ LaCl}_3) = 137 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, но $\Lambda^{\circ}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 270,2$ и $\Lambda^{\circ}(\text{LaCl}_3) = 411 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рост температуры приводит к линейному, в первом приближении, увеличению как удельной, так и молярной проводимости:

$$\kappa_T^{\circ} = \kappa_{298}^{\circ} [1 + \beta(T - 298)] \quad (26a)$$

$$\Lambda_T^{\circ} = \Lambda_{298}^{\circ} [1 + \beta(T - 298)]. \quad (26b)$$

Здесь β – температурный коэффициент электропроводности раствора электролита, главным образом связанный с изменением вязкости.

Температурная зависимость κ° , а значит и Λ° , может быть представлена и в экспоненциальной форме, аналогичной уравнению Аррениуса:

$$\kappa_T^{\circ} \text{ const} \cdot e^{-W_{эл}^{\ddagger} / RT}, \quad (27)$$

где $W_{эл}^{\ddagger}$ – энергия активации электрической проводимости.

В рамках модели Стокса вязкого трения жидкости, молярная подвижность иона i -го сорта λ_i^0 в предельно разбавленном растворе связана с кинематической вязкостью растворителя η^0 ($\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$) соотношением:

$$\lambda_i^0 \eta^0 = \frac{z_i^2 F^2}{6\pi N_A r_{i,s}}, \quad (28)$$

где N_A – число Авогадро, а $r_{i,s}$ – радиус сольватированного (гидратированного) иона, иногда называемый стоксовским радиусом. У достаточно крупных, практически не сольватированных ионов стоксовский радиус примерно совпадает с кристаллографическим; последний же не зависит от природы растворителя. Для таких ионов правая часть формулы (28) остается неизменной при смене растворителя, приводя к соотношению:

$$\lambda_i^0 \eta^0 \approx \text{const}, \quad (29)$$

часто называемому правилом Вальдена-Писаржевского.

1.3. Концентрационная зависимость электропроводности

Влияние концентрации водного раствора бинарного электролита на его молярную электрическую проводимость неплохо описывается эмпирической формулой, предложенной Кольраушем и известной как «закон квадратного корня»:

$$\Lambda^c = \Lambda^0 - B_1 c^{1/2}. \quad (30)$$

Здесь B_1 – некая постоянная, индивидуальная для каждого электролита, а сама формула (30) справедлива лишь для достаточно разбавленных растворов. При $c \rightarrow 0$ величина Λ^c стремится к предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию межионных взаимодействий.

Значение постоянной B_1 рассчитано в рамках теории Дебая-Хюккеля-Онзагера, учитывающей эффекты электрофоретического и релаксационного торможения иона. Для эквивалентной ионной подвижности получено выражение:

$$\lambda_i^c = \lambda_i^0 - [|z_i| b_{\text{фор}} + b_{\text{рел}} \lambda_i^0] c^{1/2}. \quad (31)$$

Здесь $b_{\text{фор}}$ и $b_{\text{рел}}$ – коэффициенты, вид которых зависит от валентного типа электролита. В наиболее простом случае 1,1 – электролита

$$b_{\text{фор}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \eta^{-1} (\varepsilon T)^{-1/2}, \quad (32)$$

$$b_{\text{рел}} = 8,204 \cdot 10^5 (\varepsilon T)^{-3/2}, \quad (33)$$

где η – кинематическая вязкость, а ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора; обе характеристики обычно берутся для чистого растворителя. В водном растворе при 298К, когда $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 8,937 \cdot 10^{-4} \text{ Н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$, а $\varepsilon = 78,3$, значения $b_{\text{фор}} = 30,2 \cdot 10^{-4} (\text{дм}^{-3} \cdot \text{моль})^{3/2} \cdot (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2)$; $b_{\text{рел}} = 0,23 (\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3})^{-1/2}$.