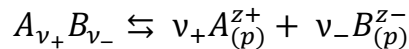


Рассмотрим вывод закона независимости движения ионов Ф. Кольрауша для некоторого электролита $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$, диссоциирующего в растворе на один вид катионов и один вид анионов по уравнению



Все выражения будем записывать применительно к величинам в системе СИ. Концентрации ионов c_+ и c_- (моль/м³) выразим через начальную концентрацию электролита c и степень диссоциации α :

$$c_+ = \nu_+ \alpha c \quad (1)$$

$$c_- = \nu_- \alpha c \quad (2)$$

Носителями электрического тока в растворе электролита являются ионы. Представим себе, что к раствору, целиком находящемуся в пространстве между плоскими параллельными электродами, приложена внешняя разность потенциалов. В этом случае все ионы в растворе будут двигаться вдоль оси, перпендикулярной электродам.

Рассмотрим плотность тока в растворе – поток электрических зарядов j . По существу, это количество электричества, переносимое за единицу времени, через единицу площади поверхности, нормальной к потоку. Размерность j $\frac{\text{Кл}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$. Очевидно, что общий поток зарядов в растворе складывается из потоков катионов j_+ и анионов j_- :

$$j = j_+ + j_- \quad (3)$$

Будем считать, что катионы и анионы перемещаются в растворе со скоростями v_+ и v_- соответственно. Тогда произведение концентрации ионов на скорость их движения $c_i v_i$ будет выражать поток вещества ионов (размерность $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{м}}{\text{с}} = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$). Если умножить это произведение на заряд 1 моль ионов $F|z_i|$ (размерность $\frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$, F – число Фарадея), то получим поток электрических зарядов катионов или анионов:

$$j_+ = c_+ v_+ F z_+$$

$$j_- = c_- v_- F |z_-|$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3) получим:

$$j = c_+ v_+ F z_+ + c_- v_- F |z_-| = F (c_+ v_+ z_+ + c_- v_- |z_-|) \quad (4)$$

Разделим левую и правую часть выражения (4) на напряжённость поля E . Учтём, что отношение плотности тока к напряжённости поля есть удельная электропроводность раствора κ (размерность $\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$):

$$\kappa = \frac{j}{E}$$

А отношение скорости движения иона к напряжённости поля есть подвижность иона u_i (размерность $\frac{\text{м}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$):

$$u_+ = \frac{v_+}{E}$$

$$u_- = \frac{v_-}{E}$$

Тогда в соответствии с (4) можем записать:

$$\kappa = \frac{j}{E} = F \left(c_+ \frac{v_+}{E} z_+ + c_- \frac{v_-}{E} |z_-| \right) = F(c_+ u_+ z_+ + c_- u_- |z_-|) \quad (5)$$

Далее в это уравнение (5) подставим выражения (1), (2) концентраций ионов через начальную концентрацию электролита и степень диссоциации:

$$\kappa = F(v_+ \alpha c \cdot u_+ z_+ + v_- \alpha c \cdot u_- |z_-|) = F \alpha c (v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-)$$

Отношение удельной электропроводности к концентрации электролита c (моль/м³) есть молярная электропроводность раствора Λ (размерность Ом⁻¹м²моль⁻¹ = См · м² · моль⁻¹):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = F \alpha (v_+ z_+ u_+ + v_- |z_-| u_-) \quad (6)$$

В соответствии с условием электронейтральности раствора сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных, поэтому

$$v_+ z_+ = v_- |z_-|$$

Этому произведению можно приписать размерность «эquiv/моль», т.е. оно равно числу эквивалентов в 1 моль электролита. Разделив почленно выражение (6) на это число, получим уравнение для эквивалентной электропроводности раствора λ (размерность Ом⁻¹м²эquiv⁻¹ = См · м² · эquiv⁻¹):

$$\lambda = \frac{\Lambda}{v_+ z_+} = \frac{\Lambda}{v_- |z_-|} = F \alpha (u_+ + u_-) = \alpha (F u_+ + F u_-) \quad (6)$$

Произведение подвижности иона u_i на число Фарадея F называется эквивалентной электропроводностью иона $\lambda_i = F u_i$. С учётом этого выражение (6) перепишем в виде

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (7)$$

При бесконечном разведении раствора все растворённые электролиты диссоциируют полностью ($\alpha = 1$). В этих условиях эквивалентная электропроводность раствора стремится к пределу, называемому *предельной эквивалентной*

электропроводностью раствора при бесконечном разведении (λ^0), и уравнение (7) приобретает вид

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (8)$$

Это и есть выражение закона независимости движения ионов Кольрауша. В словесной формулировке его можно записать так:

«Для электролита, диссоциирующего в растворе на один вид катионов и один вид анионов, предельная эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении λ^0 равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей катиона λ_+^0 и аниона λ_-^0 . Последние зависят от природы ионов, от природы растворителя и от температуры, но не зависят от того, растворение какого электролита вызвало появление в растворе ионов данного вида».

Выражение (8) можно переписать для предельной молярной электропроводности раствора:

$$\Lambda^0 = \nu_+ z_+ \lambda_+^0 + \nu_- |z_-| \lambda_-^0 = \nu_+ \Lambda_+^0 + \nu_- \Lambda_-^0$$

где $\Lambda_+^0 = z_+ \lambda_+^0$ и $\Lambda_-^0 = |z_-| \lambda_-^0$ – предельные молярные электропроводности катиона и аниона.

Разделив почленно выражение (7) на выражение (8), получим

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{\alpha(\lambda_+ + \lambda_-)}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \alpha \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \alpha f_\lambda \quad (9)$$

где α – степень диссоциации, $f_\lambda = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}$ – коэффициент электропроводности, учитывающий межйонные взаимодействия.

В частном случае раствора слабого электролита ($f_\lambda = 1$, $0 < \alpha < 1$):

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

Для раствора сильного электролита ($\alpha = 1$):

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda$$

Для растворов электролитов средней силы ($0 < \alpha < 1$, но концентрации ионов сравнительно велики и $f_\lambda \neq 1$), строго применимо только уравнение (9).