

# Разтвори на електролити – структура, свойства, математичен апарат и резултати

Л. Т. Влаев

Катедра „Физикохимия“, Университет „Проф. д-р А. Златаров“, 8010 Бургас  
Факс: (056) 686141, ел. поща: vlaev@btu.bg

Постъпила на 13.03.2006 г.

## Въведение

Съществуването на човека и заобикалящата го природа е немислимо без разтворите и в частност без разтворите на електролитите. Изучаването на тяхната микроструктура и свойства е една от най-важните задачи на химията, тъй като приложението им в различните области на науката и техниката е огромно – от химичните технологии и ядрената енергетика до биологията и медицината. Основните химични производства на киселините, основите и техните соли, както и технологиите, използвани във флотационната, хидрометалургичната, хартиената, хранително-вкусовата и фармацевтичната промишленост се основават на протичането на реакции в разтвори или използването на разтвори. Електрохимичните източници на ток, електролизните клетки и галванопластиката се базират на разтворите и свойството на йоните на разтвореното вещество да пренасят електрически ток. Разтворите на някои неорганични соли,  $Gd(NO_3)_3$ , в тежка вода се използват в ядрената енергетика като модератори на бързите неутрони. Развитието на съвременните високи технологии налага разработване на съвременни теории за структурата на течното състояние и задълбочено изучаване и познаване свойствата на разтворите. Всички биологични процеси в растителния и животинския свят, в това число и в човешкия организъм, се извършват в разтвори. Поради това прогресът в такива науки като биологията, фармацията и медицината е тясно свързан с развитието на науката за строежа и свойствата на разтворите. В редица учебници [1–9], монографии [10–20] и обзори [21–27] са описани основните физикохимични свойства и особености в отнасянията на разтворите на електролитите, използваният математичен апарат, теориите за строежа и структурата на разтворите [6, 11, 28], както и използването на електротранспортните свойства на йоните в разтворите за решаване на различни научни и приложни задачи [29–35].

Целта на настоящата работа е, основавайки се на собствен опит [36–50], придобит при изследване електро-

транспортните свойства на някои халкогенити и халкогенати в разтвори на обикновена и тежка вода, да се илюстрира приложението на съответния математичен апарат за намирането на основните характеристики на йоните и интерпретацията на установените на тази база закономерности в отнасянията на разтворите на електролитите, както и използването на метода на контактната кондуктометрия за решаването на различни научни и приложни задачи.

## Класификация на електролитите

Веществата, които провеждат електрически ток, се наричат проводници. В зависимост от природата на носителите на тока проводниците се делят на проводници от I род и проводници от II род. Към проводниците от I род спадат металите, сплавите и въглеродните влакна, при които пренасянето на електрически ток се извършва от свободно движещите се в кристалната решетка електрони. При проводниците от II род, каквито са разтворите на редица киселини, основи и соли, както и техните стопилки, електрическият ток се пренася от положително и отрицателно заредени материални частици, движещи се в противоположни посоки, наречени от Фарадей йони. Съгласно първия закон на Фарадей количеството електричество, необходимо за отделянето на един грамеквивалент от йоните (положителни или отрицателни), е едно и също и равно на 96480 кулона. Най-общо той може да се запише по следния начин [2, 6, 11]:

$$m = (M/z) F I \tau, \quad (1)$$

където:  $m$  – масата на отделеното при електролизата вещество, g;  $z$  – заряд на йона;  $F$  – константа на Фарадей ( $F = N_A e = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ );  $I$  – сила на тока, A;  $\tau$  – време, s. Тъй като в разтвора количеството на положителните и отрицателните заряди на йоните е едно и също, разтворът е електронеутрален. В тази връзка веществата, които при разтварянето си се характеризират с

йонна проводимост, се наричат електролити. Характерна особеност на тези разтвори е, че колигативните им свойства от концентрацията не се подчинява на законите, изведени за идеалните разтвори. Разтворите на електролитите се отнасят така, като че ли са по-концентрирани в сравнение с идеалните разтвори, съдържащи същото количество разтворено вещество. За да се избегне това несъответствие, Вант Хоф въвежда така наречения изотоничен коефициент ( $i > 1$ ), с който да бъдат умножени десните страни на уравненията, описващи съответните колигативни свойства на разтворите на електролитите. Така например зависимостта на осмотичното налягане  $p$  на разтворите на електролитите от концентрацията и температурата се описва с уравнението:

$$\pi = icRT, \quad (2)$$

а уравнението, изразяващо понижението на температурата на замръзване (криоскопия), респ. повишаване температурата на кипене (ебулиоскопия) в зависимост от концентрацията на разтворите на електролитите се записва по следния начин:

$$\Delta T = iEm1000/MG = iEc, \quad (3)$$

където:  $E$  – криоскопска (ебулиоскопска) константа,  $m$  – маса на разтвореното вещество,  $M$  – неговата молна маса,  $G$  – маса на разтворителя, и  $c$  – концентрация на разтвора, изразена в молалности.

Първата теория, която сравнително добре описва особеностите в отнасянията на разтворите на електролитите, е теорията за електролитната дисоциация, развита от Сванте Арениус [2,6,9,14]. Тя се базира на следните три предпоставки:

1. Молекулите на електролита при разтваряне в подходящ разтворител спонтанно дисоциират, образувайки положително и отрицателно заредени йони, чийто сумарен заряд е нула и разтворът е електронеутрален. Най-общо йоните представляват атоми или атомни групи, които са загубили част от своите електрони и са се превърнали в положително заредени частици, наречени катиони, или са приели допълнително електрони, превръщайки се в отрицателно заредени частици, наречени аниони. Тъй като йоните имат различно от атомите и атомните групировки количество електрони, техните свойства са съвършено различни. Така например  $\text{Cl}^-$  йон, за разлика от газообразния хлор, не притежава цвят, мирис, токсичност и избелващи свойства. В зависимост от броя на йоните, на които дисоциира молекулата на разтвореното вещество, електролитите биват бинерни, тернерни и квартернерни. Бинерните електролити дисоциират на два йона. Ако те са еднозарядни, както при  $\text{NaCl}$ , електролитът се нарича едно–еднозаряден и се обозначава като 1–1 електролит. Ако йоните са двузарядни, както при  $\text{ZnSO}_4$ , то той ще бъде дву–двузаряден или 2–2 електролит. Бинерните електролити

винаги са симетрични електролити. Тернерните електролити при дисоциацията си дават три йона; например едно–двузарядни ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и дву–еднозарядни ( $\text{CaCl}_2$ ), обозначаващи съответно като 1–2 и 2–1 електролити. Квартернерните електролити дисоциират с образуването на четири йона, като например  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , който е едно–тризаряден, или  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , който е три–еднозаряден, и се обозначава съответно като 1–3, респ. 3–1 електролити. Тернерните и квартернерните електролити винаги са асиметрични електролити.

2. При разтваряне на електролита дисоциацията невинаги протича на 100%, т.е. пълно. Възможно е само част от разтворените молекули да се намират във вид на йони. Частта от молекулите, които се разпадат на йони в момент на равновесие, се дефинира като степен на електролитна дисоциация и се обозначава с  $\alpha$ :

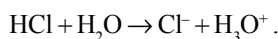
$$\alpha = n_i / (n_i + n_a), \quad (4)$$

където  $n_i$  и  $n_a$  са съответно броят на йонизираните и нейонизираните молекули. Ако при разтварянето си вещество не дисоциира ( $\alpha = 0$ ), то се отнася като неелектролит, ако обаче  $\alpha \cong 1$ , то тогава съединението се отнася като силен електролит. Като се има предвид това, между изотоничния коефициент  $i$  на Вант Хоф, броя на йоните, на които дисоциира молекулата на електролита  $k$ , и степен-та му на дисоциация  $\alpha$  съществува следната връзка:

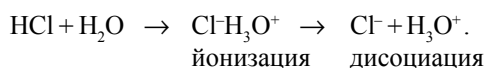
$$i = 1 + (k-1)\alpha. \quad (5)$$

3. Сили на взаимодействие между йоните в разтвора отсъстват и разтворите на електролитите се отнасят подобно на идеални газови смеси. Тази предпоставка по-късно аргументирано е била отхвърлена.

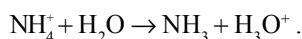
Според Валден [9, 14] в разтворители с голяма стойност на диелектричната проникваемост  $\epsilon$  (циановодородна киселина, формамид, вода, сярна киселина и др.) степен-та на електролитна дисоциация  $\alpha$  има стойност, близка до единица и намалява бързо с намаляване диелектричната проникваемост на разтворителя. В зависимост от стойността на диелектричната си константа разтворителите се разделят на три групи: високо полярни ( $\epsilon > 40$ ), междинни или средно полярни ( $15 < \epsilon < 40$ ) и слабо полярни ( $\epsilon < 15$ ), в които практически не протича йонна дисоциация. Следователно в зависимост от природата на разтворителя дадено вещество може да се отнася като силен или слаб електролит. Така например при разтварянето на  $\text{HCl}$  във вода се осъществява йонно равновесие, което сумарно може да се представи по следния начин:



В действителност обаче то се осъществява в два етапа: пренос на протон от киселината към разтворителя (йонизация) и разделяне на така получения йонен двойник на съответните прости йони (дисоциация) [8, 19]:



Йонният двойник  $\text{Cl}^-\text{H}_3\text{O}^+$  съществува главно поради действието на електростатични сили на взаимодействие между йоните. Степента, в която протича процесът на ионизация, зависи от киселинно-основните свойства на участниците в процеса ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Дисоциацията на получения йонен двойник  $\text{Cl}^-\text{H}_3\text{O}^+$  до съответните йони се определя преди всичко от полярността на използвания разтворител, мярка за която е неговата диелектрична константа  $\epsilon$ . Очевидно, ако разтворителят и разтвореното вещество са неутрални молекули, с увеличаване полярността на разтворителя, респ. неговата диелектрична константа, ще нараства и степента на дисоциация. Водата, бидейки силно полярна ( $\epsilon = 78.5$  при  $25^\circ\text{C}$ ), изтегля горното равновесие силно надясно и практически концентрацията на йонните двойници  $\text{Cl}^-\text{H}_3\text{O}^+$  в разтвора е минимална. Ако се замени водата с ледена оцетна киселина, която е слабо полярен разтворител ( $\epsilon = 6.1$ ), то в равновесие се намират само йонни двойници от типа  $\text{Cl}^-\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ . Полярността на разтворителя в още по-голяма степен се отразява върху равновесието в случаите, когато киселината представлява отрицателно зареден йон, като например  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . В този случай електростатичните сили, които задържат йоните в йонния двойник, са по-големи и поради това дисоциацията му до съответните прости йони е силно зависима от полярността на разтворителя. С повишаване диелектричната проникваемост на разтворителя степента на дисоциация расте много по-силно в сравнение със случаите, когато взаимодействието протича между неутрални молекули. Ако обаче киселината е положително зареден йон ( $\text{NH}_4^+$ ), тогава процесът на ионизация води до образуването на една неутрална и една заредена частица, между които практически не действат сили на електростатично взаимодействие:



В случая дисоциацията не зависи от диелектричната константа на разтворителя, а зависи само от киселинно-основните свойства на участниците в него. Това показва, че не само диелектричната константа на разтворителя, но и химичната природа на разтвореното вещество играе важна роля при протичането на електролитната дисоциация. В тази връзка Валден [6, 14] класифицира веществата в три големи групи – силни, средно силни и слаби електролити. Тези, които показват стойности на  $\alpha$ , близки до единица, независимо от природата на разтворителя се класифицират като силни електролити. Такива са обикновено веществата, изградени от йони с големи радиуси. Тези вещества в повечето разтворители са почти напълно дисоциирани, т.е. стойността на коефициента  $\alpha$  е близка до единица. Към слабите електролити се отнасят веществата, чийто коефициент  $\alpha$  е много

по-малък от единица и чувствително се променя при смяната на разтворителя. Към тях обикновено се отнасят веществата, чиито катиони нямат електронната обвивка на инертен газ ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и др.). При тези йони електронната обвивка може да бъде деформирана, поради което лесно встъпват във взаимодействия с други йони или с разтворителя. Веществата, които заемат междинно положение и стойностите на  $\alpha$  зависят от природата на разтворителя, но се изменят в много по-малка степен от тези при слабите електролити, се наричат средно-силни електролити. Следователно може да се каже, че ако взаимодействията между йоните се ограничават само до електростатични, то веществата се отнасят като силни електролити. Ако във взаимодействията в някаква степен вземат участие и химични сили и се образуват ковалентни или водородни връзки, то такива вещества се отнасят към класа на слабите или средно-силните електролити.

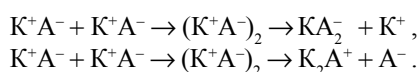
Макар че в редица случаи разделянето на електролитите на силни и слаби да е удобно, за теоретични разглеждания то е неподходящо. По-подходящо е електролитите да се разглеждат като асоциирани и неасоциирани.

При неасоциираните електролити се предполага, че в разтвора те съществуват под формата на прости катиони и аниони с различна степен на солватация. Смята се, че в тези разтвори не съществуват молекули на разтвореното вещество и че отсъстват каквито и да са връзки между противоположно заредените йони. Прототип на тази група е  $\text{NaCl}$  и другите халогениди на алкалните метали, както и халогенидите и перхлоратите на алкалоземните метали и някои преходни елементи. Основен критерий за принадлежността на електролита към този клас е отсъствието на категорични доказателства за образуването на каквито и да са форми на асоциация. Обикновено за тези електролити се използва по-краткият термин силни електролити.

Значително по-многобройна е групата на асоциираните електролити. При тях разтвореното вещество може да съществува както под формата на недисоциирани молекули, така и като йони. Към този клас принадлежат всички киселини и хидроксида с изключение на хидроксидите на алкалните метали. Асоциацията може да бъде в резултат на чисто електростатично привличане между противоположно заредените йони. В зависимост от концентрацията на разтвореното вещество в разтворителя то може да се отнася като неасоцииран или асоцииран електролит. При концентрация, по-малка от  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{ZnI}_2$  се отнася като неасоцииран електролит, докато при по-високи концентрации в разтвора съществуват  $\text{ZnI}_4^{2-}$  йони, които образуват асоциати с  $\text{Zn}^{2+}$  йони. От казаното следва, че не може да се направи рязка граница между силните и слабите електролити.

Бйерум установява, че в концентрирани водни разтвори на електролити, както и при използването на неводни разтворители с ниски стойности на диелектричната си константа  $\epsilon$  и умерена концентрация на електролита, е

възможно образуването на йонни двойници от типа  $K^+A^-$  (например  $Cl-H_3O^+$ ). Те се получават в резултат на чисто електростатични (кулонови) взаимодействия между катион и анион, поради което връзката помежду им е по-слаба в сравнение с тази в недисоциираните молекули на слабия електролит. Обаче връзката, която свързва двата йона в двойник, е достатъчно силна, за да загубят образуващите го йони своята самостоятелност и да започнат да се отнасят като незаредена частица. Според Фуос и Краус в концентрираните разтвори, освен незаредени йонни двойници, се образуват и заредени йонни тройници от типа  $KA_2^-$  и  $K_2A^+$ . Тяхното възникване може да се обоснове като резултат от асоциацията на два йонни двойника с последваща йонизация в съответствие със схемите [8,11,14]:

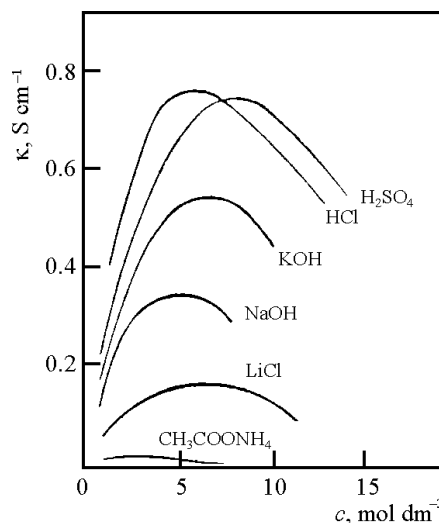


С допускането за съществуване на йонни двойници и тройници в разтворите може да се обясни появяването на максимум в хода на кривите, изразяващи зависимостта на специфичната електропроводност на разтворите от концентрацията, който е слабо изразен при слабите, но ясно изразен при разтворите на силните електролити.

### Специфична и еквивалентна електропроводност

Електропроводността е иманентно свойство на разтворите на електролитите. Основните параметри, които го характеризират, са специфичната и еквивалентната електропроводност, еквивалентната електропроводност на йоните при безкрайно разреждане, коефициентите на дифузия и активиращата енергия на трансляция на йоните от едно квазиравновесно положение в друго [1–6]. Тези параметри имат не само теоретично, но и приложно значение, тъй като дават информация за структурата на разтворите и зависимостта и от температурата и дават възможност да се прецени как най-изгодно могат да се провеждат електрохимичните и електролизните процеси.

Основно свойство на разтворите на електролитите е тяхната електропроводност, която се дефинира като количеството електричество, изразено в кулони, което протича през един проводник за единица време при напрежнатост на електричното поле  $1 \text{ V cm}^{-1}$ . Електропроводността, респ. съпротивлението на един електролит се дефинира по същия начин, както и при проводниците от I род. Реципрочната стойност на специфичното съпротивление дава т.нар. специфична електропроводност  $k$  с дименсия  $\text{S cm}^{-1}$ . Тя се дефинира като електропроводността на слой разтвор, намиращ се между противоположните стени на куб с дължина на ръба  $1 \text{ cm}$ , и зависи както от природата на разтвореното вещество и разтворителя, така и от температурата и концентрацията на електролита.



Фиг. 1. Зависимост на специфичната електропроводност от концентрацията при постоянна температура за някои силни и слаби електролити.

Зависимостта на специфичната електропроводност от концентрацията минава през максимум, който е ясно изразен при силните електролити и по-слабо изразен и разлят при слабите електролити (фиг. 1).

Наличието на максимума при силните електролити е свързано с два противоположни ефекта – с нарастване концентрацията на електролита нараства броят на токоносителите (йоните) и електропроводността на развора. При по-високи концентрации нараства вискозитетът на развора и броят на йоните, които се доближават твърде много един до друг, взаимодействат си електростатично, като абсолютните им скорости намаляват или пък се образуват йонни двойници или тройници. Тези ефекти понижават електропроводността, в резултат на което кривите минават през максимум. При слабите електролити с нарастване на общата концентрация расте и броят на йоните в развора, но при много високи концентрации поради намаляване степента на електролитната дисоциация намалява и концентрацията на йоните. При повишаване на температурата максимумът в хода на кривите се измества към страната на по-високите концентрации на електролита. Според Онзагер близките стойности на специфичната електропроводност и концентрацията, при които се наблюдава максимумът в хода на кривите за редица силни неорганични киселини и основи, както и намаляването на  $k$  с увеличаване на концентрацията, се дължи на факта, че голям брой водни молекули участват в хидратацията на съответните йони, поради което те не могат да участват в създаването на водородни мостове, чрез които да мигрират протоните, респ. хидроксидните йони в съответствие с предложената от Гротхус схема [18,19].

Нарушаването на структурата на водата води до намаляване на аномално високата подвижност на протоните и хидроксидните йони и нарастване на енергията им

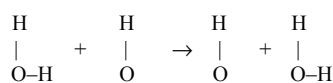
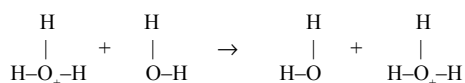


Схема на Гротхус

на миграция. Следователно максимумът в хода на кривите е отражение на особената структура на разтвора и настъпващите в него промени с увеличаване концентрацията на разтвореното вещество. Счита се, че над тази концентрация се променя структурата на разтворителя, като например структурата на водата преминава от квазикристална тетраедрична към съществено нова, когато е възможно съществуването на структура, подобна на тази на течните безводни киселини. При това механизъмът на миграцията на протоните и хидроксидните йони се променя от шафетен към нешафетен, какъвто е механизъмът на движението на останалите йони в разтвора.

В хода на температурната зависимост на специфичната електропроводност също се наблюдава максимум. Отначало к нараства с повишаване на температурата поради понижаване вискозитета на разтвора, слабо повишаване степента на електролитната дисоциация на слабите електролити и намаляване хидратацията на йоните. Над определена температура обаче тя намалява поради увеличаване на асоциацията между йоните, тъй като диелектричната проницаемост на водата намалява с повишаване на температурата.

Влиянието на налягането върху специфичната електропроводност на разтворите не може да се оцени еднозначно. Най-общо неговото действие е противоположно на влиянието на температурата: при неговото нарастване нараства и вискозитетът на разтвора. Следователно с увеличаване на налягането електропроводността на разтвора трябва да намалява, ако факторът увеличаване на вискозитета оказва по-силно влияние от изменението степента на дисоциацията, за да се спази принципът на Льо Шателие–Браун за този равновесен процес, особено при слабите електролити.

Тъй като електропроводността зависи от концентрацията, удобно е тя да се отнесе към единица концентрация, което дава възможност да се сравняват различните електролити. Особено подходящо е концентрацията да се изразява в  $\text{g-equiv dm}^{-3}$ , при което в съпоставяните разтвори се намират химически сравними количества на различни вещества. Еквивалентната електропроводност  $\Lambda$  има дименсия  $\text{S cm}^2 \text{g-equiv}^{-1}$  и се дефинира като проводимостта на слой електролит с дебелина 1 cm, който е поместен между два еднакви електрода с такава площ, че обемът на разтвора, намиращ се между тях, да съдържа 1 g-equiv електролит. Връзката между еквивалентната и специфичната електропроводност се дава с отношението:

$$\Lambda = \kappa 1000/c, \quad (6)$$

където  $c$  е концентрацията на разтвора,  $\text{g-equiv dm}^{-3}$ . От горното уравнение става ясно, че еквивалентната електропроводност ще зависи от същите фактори и по същия начин, както и специфичната електропроводност. В таблица 1 са представени стойностите на еквивалентната електропроводност на някои йони във вода при 25°C.

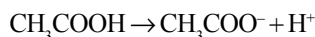
За смеси на разтвори на два електролита еквивалентната електропроводност се дава с израза [13,14]:

$$\Lambda_{\text{смес}} = \Lambda_1 c_1 / (c_1 + c_2) + \Lambda_2 c_2 / (c_1 + c_2) = (\Lambda_1 c_1 + \Lambda_2 c_2) / (c_1 + c_2), \quad (7)$$

т.е. тя е пропорционална на концентрацията на отделните електролити и тяхната еквивалентна електропроводност.

### Слаби електролити

Особеностите в отнасянията на слабите електролити се дължат на тяхната непълна дисоциация и установяването на равновесие между недисоциираните молекули и йоните, на които те се разпадат. Тези дисоциационни равновесия се подчиняват на закона за действие на масите на Гулдберг и Вааге. Така например за един слаб бинерен електролит, какъвто е оцетната киселина, е в сила следното равновесие:



Ако  $c$  е изходната аналитична концентрация на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а  $\alpha$  е степента на електролитната дисоциация, равновесната концентрация на катионите и анионите е съответно  $\alpha c$ , а равновесната концентрация на недисоцииралата  $\text{CH}_3\text{COOH}$  е  $c - \alpha c$ . Тогава дисоциационната константа  $K_d$  може да се запише по следния начин [2,3]:

Таблица 1. Еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане ( $\lambda_{\pm}^{\circ}$ ,  $\text{S cm}^2 \text{g-equiv}^{-1}$ ) на някои йони във вода при 25°C [11].

Катион	$\lambda_{+}^{\circ}$	Анион	$\lambda_{-}^{\circ}$
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	198.30
Li <sup>+</sup>	38.6	F <sup>-</sup>	55.40
Na <sup>+</sup>	50.1	Cl <sup>-</sup>	76.35
K <sup>+</sup>	73.5	Br <sup>-</sup>	78.14
Rb <sup>+</sup>	77.8	I <sup>-</sup>	76.80
Cs <sup>+</sup>	77.2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.46
Ag <sup>+</sup>	61.9	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.60
Tl <sup>+</sup>	74.7	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40.50
Be <sup>2+</sup>	45.0	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.30
Mg <sup>2+</sup>	53.0	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54.50
Ca <sup>2+</sup>	59.5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.50
Sr <sup>2+</sup>	59.4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	69.30
Ba <sup>2+</sup>	63.6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	800.00

$$K_d = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}^+} / c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \alpha^2 c^2 / c(1-\alpha) = \alpha^2 c / (1-\alpha). \quad (8)$$

Вижда се, че между степента на електролитна дисоциация  $\alpha$  и дисоциационната константа  $K_d$  съществува количествена връзка. Колкото по-силен е електролитът, толкова в по-голяма степен дисоциационното равновесие е изтеглено към продуктите, респ. дисоциационната константа има по-голяма стойност. Тъй като при дадена температура  $\alpha$  зависи само от природата на разтвореното вещество и разтворителя, деленето на електролитите на слаби и силни е условно. Едно и също вещество в даден разтворител може да се проявява като слаб, а в друг – като силен електролит. Причината за това е, че различните разтворители предизвикват в различна степен електролитна дисоциация поради различната си диелектрична проницаемост  $\epsilon$ . Най-силна дисоциация предизвикват разтворителите с висока стойност на диелектричната си проницаемост ( $\epsilon = 60\text{--}80$ ). Такива са мравчената киселина, водата, циановодородната киселина, формамидът и др. По-слаба е дисоциацията в етилов алкохол и ацетон ( $\epsilon = 20\text{--}35$ ). В бензен, толуен и ксилен ( $\epsilon = 2\text{--}6$ ) дисоциация почти не се наблюдава.

Като се има предвид предположението на Арениус, че за слабите електролити е валидно съотношението  $\alpha = \Lambda/\Lambda^\circ$ , където  $\Lambda$  е еквивалентната електропроводност на разтвора с дадена концентрация, а  $\Lambda^\circ$  е еквивалентната му електропроводност при безкрайно разреждане, то за дисоциационната константа може да се запише:

$$K_d = (\Lambda^2/\Lambda^{\circ 2})c/[1-(\Lambda/\Lambda^\circ)] = \Lambda^2 c/\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda), \quad (9)$$

а изразът за дисоциационната константа,  $K_d$ , на един слаб електролит, дисоцииращ  $n$  йони, може да се запише по следния начин [2]:

$$K_d = c^{n-1} \Lambda^n / \Lambda^{\circ n-1} (\Lambda^\circ - \Lambda). \quad (10)$$

След известно преобразуване на уравнение (9) се получава законът на Оствалд за разреждането [11–17]:

$$1/\Lambda = 1/\Lambda^\circ + \Lambda c/K_d \Lambda^{\circ 2}. \quad (11)$$

Полученото уравнение изразява линейна зависимост на  $1/\Lambda$  от  $\Lambda c$ , от която се вижда, че с намаляване на концентрацията  $\Lambda$  расте и при безкрайно разреждане става независима от нея. Тази гранична стойност се нарича еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане и се бележи с  $\Lambda^\circ$ . От отреза от ординатната ос се изчислява  $\Lambda^\circ$ , а от ъгловия коефициент на правата –  $K_d$ . По този начин обаче е възможно да се намери само стойността на  $\Lambda^\circ$ , но не и тези на еквивалентните електропроводности на катионите  $\lambda_+^\circ$  и анионите  $\lambda_-^\circ$  при безкрайно разреждане. За тях е в сила законът на Колрауш за независимото движение на йоните [11–17]:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (12)$$

Това уравнение показва, че  $\Lambda$  е адитивна величина, която може да се изрази като сума от съответните йонни електропроводности  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$ . Законът за независимото движение на йоните на Колрауш е валиден и за безкрайно разреждени разтвори, т.е.:

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ. \quad (13)$$

Съгласно горното уравнение стойността на еквивалентната електропроводност на катиона при безкрайно разреждане зависи от природата му, температурата и вискозитета на разтвора, но не зависи от стойността на на аниона и обратно.

За да се увеличи точността на пресмятията за намиране стойностите на  $\Lambda^\circ$  и  $K_d$ , обикновено се използва уравнението на Фуос–Краус [14,51–53]:

$$F(z)/\Lambda = 1/\Lambda^\circ + c\Lambda\gamma_{\pm}^2/F(z)\Lambda^{\circ 2}K_d, \quad (14)$$

където:  $F(z)$  – функция на Фуос;  $\Lambda$  – еквивалентна електропроводност на съответния разтвор с дадена концентрация при  $T = \text{const}$ ;  $\Lambda^\circ$  – еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане;  $\gamma_{\pm}^2$  – среден коефициент на активност на йоните, и  $K_d$  – константа на дисоциация. На базата на изчислените по уравнение (11) стойности на  $\Lambda^\circ$  се пресмятат и стойностите на функцията на Фуос –  $F(z)$ , в съответствие с израза [53]:

$$F(z) = 1 - S\sqrt{c\Lambda}/\Lambda^{\circ 3/2}, \quad (15)$$

където:  $S = A\Lambda^\circ + B$ . Коефициентите  $A$  и  $B$  зависят от природата на разтворителя и температурата и се изчисляват по формулите:

$$A = 8.204 \times 10^5 / (\epsilon T)^{3/2} \text{ и } B = 82.501 / \eta (\epsilon T)^{1/2}, \quad (16)$$

където:  $\epsilon$  – диелектричната проницаемост и  $\eta$  – вискозитет на разтворителя при съответната температура. Въз основа на пресметнатите стойности на  $F(z)$  се изчисляват стойностите на степента на електролитната дисоциация  $\alpha$  и средния коефициент на активност на йоните за всяка една концентрация и температура в съответствие с уравненията:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda^\circ F(z) \text{ и } -\log\gamma_{\pm}^2 = 2\beta(\alpha c)^{1/2}, \quad (17)$$

$$\text{където: } 2\beta = 727.07/\epsilon^{3/2}. \quad (18)$$

Ако бъдат изчислени стойностите на  $K_d$  за различни температури, използвайки уравнението на реакционната изотерма на Вант Хоф [27,54–59]:

$$\Delta G_d^\circ = -RT \ln K_d, \quad (19)$$

могат да се изчислят стойностите на изменението на енергията на Гибс за всяка една температура. Ако тези

стойности се представят графично, може да се изведе емпирично уравнение, описващо зависимостта на  $\Delta G_d^0$  от температурата. Тази зависимост много добре се описва с полином от втора степен:

$$\Delta G_d^0 = a + bT + cT^2. \quad (20)$$

Използвайки връзките между различните функции на състоянието, могат да се изчислят и стойностите на  $\Delta S_d^0$ ,  $\Delta H_d^0$ ,  $\Delta C_p^0$  в съответствие с уравненията:

$$\Delta S_d^0 = -d\Delta G_d^0/dT, \quad (21)$$

замествайки в горното уравнение с неговото равно и диференцирайки спрямо температурата, се получава:

$$\Delta S_d^0 = -b - 2cT. \quad (22)$$

Като се има предвид, че

$$\Delta G_d^0 = \Delta H_d^0 - T\Delta S_d^0, \quad (23)$$

след заместване с изразите за  $\Delta G_d^0$  и  $\Delta S_d^0$  и известно преобразуване за  $\Delta H_d^0$  се получава:

$$\Delta H_d^0 = a - cT^2. \quad (24)$$

Като се има предвид, че:

$$\Delta C_p^0 = \Delta H^0/dT, \quad (25)$$

температурната зависимост на  $\Delta C_p^0$  може да се получи, диференцирайки уравнение (24) спрямо температурата:

$$\Delta C_p^0 = -2cT. \quad (26)$$

Горното уравнение дава възможност да се установи как се изменя топлосъдържанието на системата при дисоциацията, или каква е разликата между топлосъдържанието на йоните и недисоциираните молекули с изменение на температурата. От уравнение (19) следва, че температурната зависимост на  $\ln K_d$  ще се описва с уравнението:

$$\ln K_d = -1/R(a/T + b + cT). \quad (27)$$

В таблица 2 са представени стойностите на дисоциационните константи на някои слаби киселини във вода в зависимост от температурата.

Диференцирайки уравнение (27) спрямо температурата и приравнявайки полученото на нула, може да се изчисли температурата  $T_{\max}$ , при която стойността на  $K_d$  е максимална, т.е.  $T_{\max} = \sqrt{a/c}$ . В съответствие с уравнение (24) при тази температура  $\Delta H_d^0$  става равно на нула. За редица слаби киселини тя се оказва близка до стайната температура. Така например за  $\text{CH}_3\text{COOH}$  тя е  $22.5^\circ\text{C}$ .

Таблица 2. Температурна зависимост на дисоциационните константи  $K_d$  при  $25^\circ\text{C}$  на някои слаби киселини във вода, описваща се с уравнението:  $-\log K_d = A/T - B + CT$  [11].

Електролит	$K_d$	A	B	C
Оцетна киселина	$1.75 \times 10^{-5}$	1170.48	3.1649	0.0134
Бензоена киселина	$6.30 \times 10^{-5}$	1590.20	6.3940	0.0176
Борна киселина	$5.83 \times 10^{-10}$	2237.94	3.3050	0.0169
Въглена киселина, $K_1$	$4.44 \times 10^{-7}$	3404.71	14.844	0.0328
Въглена киселина, $K_2$	$4.69 \times 10^{-11}$	2902.39	6.4980	0.0238
Лимонена киселина, $K_1$	$7.45 \times 10^{-4}$	1255.60	4.5640	0.0117
Лимонена киселина, $K_2$	$1.73 \times 10^{-5}$	1585.20	5.4460	0.0164
Лимонена киселина, $K_3$	$4.01 \times 10^{-7}$	1814.90	6.3660	0.0224
Мравчена киселина	$1.77 \times 10^{-4}$	1342.85	5.2740	0.0152
Янтарна киселина, $K_1$	$5.35 \times 10^{-5}$	1206.25	3.3270	0.0117
Янтарна киселина, $K_2$	$2.30 \times 10^{-6}$	1679.13	5.7040	0.0192

Максималната стойност на  $K_d$  може да се изчисли в съответствие с уравнението:

$$\ln K_{d(\max)} = -1/R(b + 2\sqrt{ac}). \quad (28)$$

По този начин може количествено да се опише термодинамиката на електролитната дисоциация на слабите електролити.

### Силни електролити

Редом с безспорните успехи на теорията за електролитната дисоциация на Арениус тя се натъкна и на някои непреодолими трудности, които обуславят необходимостта от по-нататъшното ѝ развитие. Така например тя не може да обясни стойностите на  $\alpha > 1$  за концентрираните разтвори на силните електролити. Според закона за действие на масите дисоциационната константа  $K_d$  трябва бъде величина, която не зависи от концентрацията на електролита. Това обаче на практика е вярно само за разтвори на много слаби електролити. При силните електролити поради голямото количество йони, особено в по-концентрираните разтвори, йоните се оказват толкова близо един до друг, че между тях започват да действат електростатични сили, обусловени от електрическите им товари. Действието на тези сили има като резултат забавяне движението на йоните към съответния електрод и намаляване електропроводността на разтвора. Йоните, чиято подвижност е намалена поради наличието на междуйонни взаимодействия, проявяват в разтвора и понижена химична активност. Освен това, колкото по-голяма е концентрацията на разтвора, т.е. колкото по-близо се намират йоните един до друг, толкова по-малка е електропроводността на разтвора. От казаното става ясно, че с разреждането на един разтвор на силен електролит не се увеличава броят на йоните, респ. степента на електролитна дисоциация, а се намалява действието на междуйонните сили поради увеличаване разстоянието между йоните. Това води до увеличаване на тяхната подвижност и електропроводност

на разтвора. Следователно налице са основания да се счита, че предпоставките, при които е развита теорията за електролитната дисоциация на Арениус, не са коректни за разтворите на силните електролити. Отклоненията в стойностите на  $K_d$  за един 1–1 електролит, изчислена в съответствие с израза:

$$K_d = c_K + c_A - c_{KA}, \quad (29)$$

са значителни. Оказва се, че при по-концентрирани разтвори на слаби електролити и за всички разтвори на силни електролити стойността на дисоциационната константа зависи от концентрацията на разтворите. Това показва, че в горния израз не трябва да участват стойностите на концентрациите на целите и дисоциираните молекули, а други величини, при които законът за действие на масите е в сила. За тази цел Люис въвежда понятието активност на йоните  $a$  и предлага в израза за дисоциационната константа да се използват не концентрациите, а активностите на катионите, анионите и целите молекули в условие на равновесие, т.е.:

$$K_d = a_K + a_A - a_{KA}. \quad (30)$$

Дефинираната по този начин константа се нарича термодинамична дисоциационна константа, докато в първия случай тя се нарича концентрационна дисоциационна константа. Чрез активностите се отчитат електростатичните взаимодействия между йоните на разтвореното вещество и взаимодействията им с молекулите на разтворителя, както и някои други явления, които не се отчитат с класическата теория за електролитната дисоциация на Арениус. Активността на йоните се изразява с произведението от тяхната аналитична концентрация и коефициента им на активност  $\gamma_{\pm}$ :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm}. \quad (31)$$

Коефициентът на активност  $\gamma_{\pm}$  отчита степента на влиянието на всички междуионни сили, които предизвикват изменения на подвижността на йоните в дадения разтвор и влияят върху способността им да встъпват в химични взаимодействия. Той може да има стойности както по-малки от единица, така и по-големи от единица. С увеличаване на концентрацията постепенно намалява поради сближаване на йоните и възникване на сили на взаимно привличане, достигайки определена минимална стойност, зависеща от природата на електролита и температурата на разтвора. При определена концентрация наред със силите на привличане започват да действат и сили на отблъскване, които вземат превес над силите на привличане и коефициентът на активност започва да нараства. Когато тези сили се изравнят, той става равен на единица, което в известна степен е еквивалентно на отсъствие на взаимодействия между йоните. В още по-концентрирани разтвори силите на отблъсква-

не стават доминиращи и коефициентът на активност става по-голям от единица. При  $\gamma_{\pm} < 1$ ,  $a_{\pm} < 1$ , т.е. йонът се отнася така, като че ли неговата концентрация е по-малка от аналитичната му концентрация. Когато  $\gamma_{\pm} = 1$ ,  $a_{\pm} = 1$ , т.е. всички йони са свободни и тяхната концентрация е равна на аналитичната им концентрация и разтворът се отнася като идеален. За силните електролити такава ситуация се получава при безкрайно разреждане на разтворите, когато разстоянията между йоните са толкова големи, че действието на междуионните сили може да се пренебрегне. При слабите електролити такава ситуация е налице и при значителни концентрации на електролита поради малката му степен на дисоциация, респ. малкия брой на йоните в разтвора. Следователно може да се каже, че колкото по-слабо дисоциира електролитът и колкото по-разреден е разтворът, толкова по-малки са междуионните взаимодействия и отклоненията от закона за действие на масите. Поради това за разтворите на слабите електролити законът за действие на масите е напълно приложим, докато за разтворите на силните електролити той е неприложим. За да се спазва законът за действие на масите и в тези случаи, вместо аналитичната концентрация на йоните трябва да се използва тяхната активност, поради което изразът за дисоциационната константа се записва по следния начин:

$$K_d = (c_K + c_A - c_{KA})(\gamma_K + \gamma_A - \gamma_{KA}). \quad (32)$$

Следователно активността се различава от аналитичната концентрация на йоните по това, че в нея е отчетено наличието на сили, които действат между частиците и се проявяват в реалните разтвори. Коефициентите на активност характеризират силите на взаимодействие, проявяващи се между частиците в условие на равновесие в разтвора, при отсъствие на дифузия и протичане на електрически ток. Активностите на йоните, както и съответстващите им коефициенти на активност не могат да се определят поотделно, тъй като не могат да се проведат измервания с разтвори, съдържащи само катиони или само аниони. Поради това се въвеждат т.нар. средни йонни активности  $a_{\pm}$  и средни йонни коефициенти на активност  $\gamma_{\pm}$ . За един несиметричен  $K_m A_n$ , който дисоциира на  $mK^{n+}$  и  $nA^{m-}$  йона, средният йонен коефициент на активност  $\gamma_{\pm}$  се дава със следния израз [8, 14, 15]:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_{K^{n+}}^m \gamma_{A^{m-}}^n}, \quad (33)$$

а за средната му йонна активност  $a_{\pm}$  съответно:

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_{K^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n}. \quad (34)$$

Ако логаритмуваме израза за средния коефициент на активност, получаваме:

$$\log \gamma_{\pm} = (m \log \gamma_{K^{n+}} + n \log \gamma_{A^{m-}}) / (m + n) = [mn / (m + n)] \log \gamma_{K^{n+} A^{m-}}. \quad (35)$$



Коефициентът на активност на йоните зависи не само от концентрацията на йоните на дадения електролит, но и от техния заряд и концентрацията на страничните йони, които присъстват в разтвора. Стойността на  $\log \gamma_{\pm}$  е мярка за работата по преноса на един мол разтворено вещество от един реален разтвор в идеален, т.е.  $\log \gamma_{\pm}$  определя разликата в енергийния запас на веществата в реални и идеални системи при еднакви условия. Причините, поради които  $\log \gamma_{\pm}$  се различава от нула, респ.  $\gamma_{\pm}$ , се различава от единица, могат да бъдат както физични, така и химични. Първата е, че изменението на концентрацията на разтвореното вещество води до изменение броя на частиците в разтвора поради образуване на продукти на присъединяване или солвати. Втората е, че се изменя енергията на частиците в разтвора поради съществуване на взаимодействия както помежду им, така и с молекулите на разтворителя.

Използвайки връзката между аналитичната концентрация на разтвора  $c$  и средната активност на йоните  $a_{\pm}$  за средния коефициент на активност на йоните  $\gamma_{\pm}$  се получава:

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm} / c^{m+n} \sqrt{m^n n^m} \quad (36)$$

По-късно се установява, че средният коефициент на активност на йоните в силно разреждени разтвори зависи от концентрацията на всички йони, присъстващи в разтвора, и от тяхната валентност, но не и от химичната природа на електролита. В тази връзка Люис и Рендал [8, 18, 19] въвеждат понятието йонна сила на разтвора  $I$ . Тя е мярка за електричните взаимодействия между всички йони в разтвора и се дава с израза:

$$I = \sum c_{\pm} z_{\pm}^2 / 2 \quad (37)$$

където:  $c_{\pm}$  е концентрацията на всички йони в разтвора,  $z_{\pm}$  е техният електрически заряд или валентност, взет по абсолютна стойност. От това уравнение следва, че при 1–1 електролитите йонната сила съвпада с тяхната аналитична концентрация, докато за един 2–2 електролит тя е четири пъти по-голяма от аналитичната им концентрация. Тъй като зарядът на йоните е безразмерно число, следва, че дименсията на йонната сила  $I$  ще бъде такава, каквато е дименсията на концентрацията, т.е.  $\text{mol dm}^{-3}$ . Връзката на коефициента на активност на йоните  $\gamma_{\pm}$ , техният заряд  $z_{\pm}$  и йонната сила  $I$  се дава с уравнението:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I} \quad (38)$$

известно като гранично уравнение на Дебай и Хюкел или пределен закон на Дебай–Хюкел [10–17], където константата  $A$  е функция на диелектричната константа  $\epsilon$ , вискозитета  $\eta$  на разтворителя и абсолютната температура  $T$  на разтвора. Това уравнение е валидно, когато разтворът е толкова силно разреден, че радиусът на йонната атмосфера се оказва много по-голям от размера на цен-

тралния йон и той може да се разглежда като материална точка. При много ниски концентрации на разтворите на електролитите това уравнение изразява една линейно намаляваща зависимост на  $\log \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$ , от която следва, че с увеличаване на йонната сила  $I$ , коефициентът на активност  $\gamma_{\pm}$  намалява. Това означава, че при наличието на странични йони в разтвора стойността на дисоциационната константа на дадения електролит ще намалява. Тази линейна зависимост се спазва при концентрации на разтворите до  $I = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Горното уравнение също така потвърждава, че при безкрайно разреждени разтвори, когато йонната сила  $I$  на разтвора е равна на нула, коефициентът на активност е равен на единица.

При по-високи концентрации на разтворите на електролитите ( $I > 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) пределният закон на Дебай–Хюкел дава твърде големи отклонения от опитните данни. При йонна сила на разтвора над  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  радиусът на йонната атмосфера съществено намалява и става съизмерим с този на централния йон, поради което размерът на последния не може да се пренебрегне. Това води до намаляване стойността на  $\gamma_{\pm}$  с повишаване на йонната сила в по-малка степен в сравнение със случая, когато централният йон се разглежда като материална точка. Тогава зависимостта  $\log \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$  преминава в нелинейна, която добре се описва с т.нар. разширено уравнение на Дебай–Хюкел [10–17, 60–62]:

$$\log \gamma_{\pm} = - (A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}) / (1 + B a \sqrt{I}) \quad (39)$$

където  $a$  е разстоянието, до което максимално могат да се приближат йоните, или размерът на солватирани йони в разтвора, изразено в Å. В таблица 3 са представени стойностите на параметъра  $a$  за някои йони.

Числителят в дясната част на уравнение (39) отчита влиянието на далечно действащите кулонови сили, а знаменателят внася поправка на силите, действащи на малки разстояния между йоните в разтвора. Това уравнение вече не изразява линейна зависимост и позволява да се изчислят коефициентите на активност на йоните само в онази област на концентрации, в която той намалява с нарастване на йонната сила. От горното уравнение също така следва, че при малки стойности на  $I$  членът  $B a \sqrt{I}$  е по-малък от единица и уравнението се пре-

Таблица 3. Стойности на параметъра  $a$  за някои йони във водни разтвори при 25°C [18].

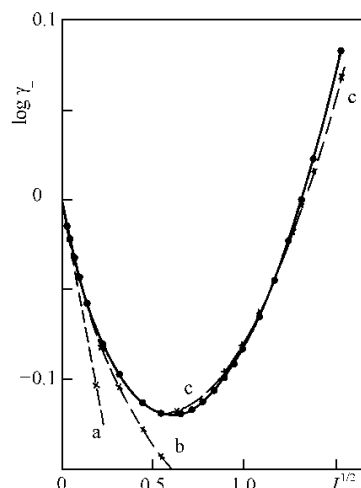
Йон	$a$ , Å
$\text{Ag}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Tl}^+$	2.5
$\text{K}^+$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{NO}_3^-$	3.0
$\text{BrO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{IO}_4^-$ , $\text{HCOO}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{MnO}_4^-$	3.5
$\text{HCO}_3^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_3^{3-}$ , $\text{HSO}_3^-$	4.0
$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{SO}_3^{2-}$	4.5
$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Fe}(\text{CH}_3)_6^{4+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cl}_3\text{CCOO}^-$	5.0
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6.0
$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	8.0
$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{H}^+$	9.0
$\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	11.0

ръща в уравнение (38), което означава, че между  $\sqrt{I}$  и  $\log \gamma_{\pm}$  се установява линейна зависимост. Понижението на стойността на коефициента на активност в тази област се интерпретира като намаляване на реакционната способност на йоните вследствие действието на между-йонните сили. При по-високи концентрации зависимостта се отклонява от линейната, тъй като  $B\hat{a}\sqrt{I}$  става сравним с единица. Ако членът  $B\hat{a}$  стане по-голям от единица, единицата в знаменателя на уравнение (39) може да се пренебрегне и тогава  $\sqrt{I}$  в числителя и знаменателя се съкращават и  $\log \gamma_{\pm}$  става равен на някаква константа, т.е. графичната зависимост на  $\log \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$  става успоредна на абсцисната ос. Известно е обаче, че при концентрации на разтворите над  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  в хода на зависимостта  $\log \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$  се наблюдава минимум, като при още по-високи концентрации стойността на  $\log \gamma_{\pm}$  може да стане значително по-голяма от нула, респ.  $\gamma_{\pm}$  – по-голяма от единица. Така например в разтвор на HCl с концентрация  $12 \text{ mol dm}^{-3}$  коефициентът на активност е около 17. Това показва, че в концентрираните разтвори на електролитите настъпват съществени изменения в структурата на разтворителя. Една нагледна представа за причините, които водят до това, е следната: при високи концентрации хидратирането на йоните на електролита води до това, че около тях се ориентират и натрупват голяма част от водните молекули, които повече не могат да се разглеждат като част от свободния разтворител. В резултат на това като че ли се повишава концентрацията на разтворения електролит, а структурата на разтворителя все повече започва да наподобява структурата на разтворения в него електролит. За изчисляване стойностите на коефициентите на активност на йоните при концентрации до  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  към разширеното уравнение на Дебай и Хюкел Гугенхайм добавя една емпирична корекция и то добива вида [11–17]:

$$\log \gamma_{\pm} = -\left[ \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B\hat{a}\sqrt{I}} \right] + B'I, \quad (40)$$

където  $B'$  се нарича солеви коефициент, а членът  $B'I$  отчита собствения обем на йоните в йонната атмосфера и измененията в диелектричните свойства на разтворителя под влияние на електрическото поле на йоните. Дебай и Хюкел получават члена  $B'I$ , изхождайки от предположението, че диелектричната проницаемост на разтворителя се изменя с разстоянието от централния йон. Това полуемпирично уравнение позволява да се получат положителни стойности за  $\log \gamma_{\pm}$  в областта на високите концентрации, където производението  $B'I$  вече става по-голямо по стойност от първото слагаемо. На фиг. 2 е представена областта на приложение на уравненията на Дебай и Хюкел за коефициентите на активност на HCl във водни разтвори при  $25^\circ\text{C}$ .

Плътната крива на фиг. 2 съответства на експерименталните данни за изменението на средния коефициент на активност на HCl във водни разтвори при  $25^\circ\text{C}$ . Крива *a* съответства на уравнение (36), крива *b* на уравнение

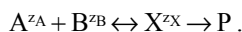


Фиг. 2. Област на приложимост на уравненията на Дебай и Хюкел [18].

(39) при  $\hat{a} = 5.3 \text{ \AA}$ , а крива *c* – на уравнение (40) при  $\hat{a} = 4.3 \text{ \AA}$  и  $B' = 0.133 \text{ mol dm}^{-3}$ . При концентрации над  $2\text{--}5 \text{ mol dm}^{-3}$  горните уравнения стават неприложими, тъй като в концентрираните разтвори придобиват значение няколко различни, но взаимосвързани фактора, като например образуването на йонни двойници и тройници. Изводът на теоретични уравнения, приложими в широк концентрационен интервал, изисква създаването на посъвършени представи за молекулния строеж на разтворите на електролитите, за природата на тези сили, които наред с кулоновите сили и силите на топлинното движение се проявяват между всички частици в разтвора.

В таблица 4 са представени средните коефициенти на активност  $\gamma_{\pm}$  на някои силни електролити при  $25^\circ\text{C}$ .

С помощта на средните коефициенти на активност на йоните сполучливо се обяснява зависимостта на скоростната константа на йонните реакции от началната концентрация на реагиращите йони, както и от наличието на индиферентен електролит в разтвора. Базирайки се на теорията на Дебай и Хюкел, Брьонстед и Бйерум развиват своята теория за влиянието на йонната сила на разтворите върху скоростта на химичните реакции [19], известна като първичен солеви ефект. В основата на тази теория лежи предпоставката за протичането на йонната реакция с образуването на активиран комплекс X, който се намира в равновесие с реагентите A и B.



Зарядът на активирания комплекс X се формира от сумата от зарядите на реагиращите йони ( $z_X = z_A + z_B$ ). Скоростта на реакцията се лимитира от най-бавния стадий – превръщането на активирания комплекс X в реакционния продукт P, т.е.:

$$w = k c_X. \quad (41)$$

Таблица 4. Средни коефициенти на активност  $\gamma_{\pm}$  на някои силни електролити при 25°C [11].

Електролит	Концентрация, mol в 1000 g H <sub>2</sub> O							
	0.001	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.830	0.796	0.758	0.809
HNO <sub>3</sub>	0.965	0.951	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.830	0.757	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901	0.815	0.769	0.651	0.607
KBr	0.965	0.952	0.927	0.903	0.822	0.777	0.665	0.625
KI	0.965	0.951	0.927	0.905	0.840	0.801	0.710	0.680
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.887	0.847	0.778	0.714	0.530	0.450	0.270	0.200
MgSO <sub>4</sub>	–	–	–	0.400	0.220	0.180	0.088	0.064
CuSO <sub>4</sub>	0.740	–	0.530	0.410	0.210	0.160	0.068	0.047
ZnSO <sub>4</sub>	0.700	0.610	0.480	0.390	–	0.150	0.065	0.045
CdSO <sub>4</sub>	0.730	0.640	0.500	0.400	0.210	0.170	0.670	0.045

В съответствие със закона за действие на масите за равновесния стадий на процеса трябва да се използва израз за равновесната константа  $K$ , записана чрез коефициентите на активност на изходните реагенти и активирания комплекс:

$$K = (c_X/c_A c_B)(\gamma_X/\gamma_A \gamma_B), \quad (42)$$

откъдето следва, че:

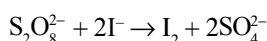
$$w = \kappa K c_A c_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_X) = k^0 c_A c_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_X). \quad (43)$$

В присъствие на йони с различни концентрации скоростта на реакцията може да се изчисли, използвайки пределния закон на Дебай–Хюкел (уравнение 38) по следния начин:

$$\log w = \log k^0 - A[(z_A^2 + z_B^2) - (z_A + z_B)^2] \sqrt{I} = \log k^0 + 2z_A z_B A \sqrt{I}. \quad (44)$$

Полученото уравнение изразява една линейна зависимост на  $\log w$  от  $\sqrt{I}$ , като наклонът на правата зависи от знака и стойността на произведението  $z_A z_B$ , който може да бъде както положителен, така и отрицателен (фиг. 3).

Ако реагиращите йони са с едноименни заряди, зависимостта е растяща и скоростта на реакцията нараства с нарастване на  $I$  (положителен каталитичен ефект). Така например за реакцията:

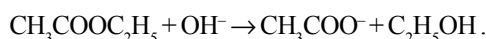


$z_A z_B = 2$  (права  $b$ ), което означава, че скоростта на тази йонна реакция ще нараства с увеличаване йонната сила на разтвора. Обратно, за реакцията:



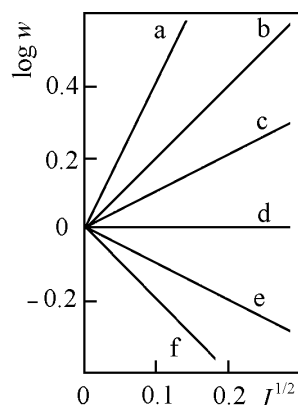
$z_A z_B = -1$  (права  $e$ ), което означава, че скоростта на реакцията ще намалява с увеличаване йонната сила на разтвора (отрицателна катализа). Ако един йон реагира

с молекула или молекула взаимодейства с друга молекула, тогава произведението  $z_A z_B = 0$  и скоростта на реакцията практически не зависи от йонната сила на разтвора (права  $d$ ). Такава е реакцията:



По този начин теорията на Брьонстед и Бйерум полага основата за създаването на общи представи за съществуването на активирания комплекс, развити впоследствие в теорията на Ейринг за преходното състояние.

Описаните уравнения, направеният анализ и получените изводи са пряко следствие от формулираната и развитата от Дебай и Хюкел през 1923 година, актуална и до днес, теория за разтворите на електролитите и протичащата в тях електролитна дисоциация [11–17]. Те приемат идеята за кристалоподобното разпределение на йоните в разтвора, като считат, че в резултат на топлинното движение на йоните около всеки един от тях се формира атмосфера от йони със заряди, противоположни на централния йон. Известно е, че в разтворите преобладават постъпателните движения на йоните, а не колебателните, както е в йонните кристали. Поради това йоните,



Фиг. 3. Зависимост на скоростта на йонните реакции от йонната сила на разтвора:  $a - z_A z_B = 4$ ;  $b - z_A z_B = 2$ ;  $c - z_A z_B = 1$ ;  $d - z_A z_B = 0$ ;  $e - z_A z_B = -1$  и  $f - z_A z_B = -2$ .

влизащи в състава на йонната сфера, непрекъснато се обменят с други себеподобни. Тази статистическа сфера се нарича йонна атмосфера. Тъй като всички йони в разтвора са равностойни, то всеки един от тях е обкръжен от йонна атмосфера и в същото време всеки един централен йон влиза в състава на йонната атмосфера на друг йон с противоположен заряд. Според авторите съществуването на йонната атмосфера е онзи характерен признак, който отличава реалните разтвори на електролитите от идеалните разтвори. Този сумарен ефект от действието на йонните атмосфери върху централните йони се отчита с допълнителната енергия на взаимодействие между йоните в реалните разтвори.

Опитно установеният факт, че при постоянна температура с повишаване концентрацията на електролитите в разтвора намалява неговата електропроводност, може да се обясни с образуването на йонна атмосфера около всеки йон и наличието на два ефекта – електрофоретичен и релаксационен. В резултат на действието на електростатичните сили около всеки йон се формира сферична йонна атмосфера от противоположно заредени йони. Тази йонна атмосфера притежава съвършена симетричност поради уравнивяването на притегателните сили на противоположно заредените йони. По такъв начин в непосредствена близост до всеки катион се оформя обкръжение от отрицателно заредени йони с определен размер, който зависи от концентрацията на йоните в разтвора. С увеличаване концентрацията на разтвора радиусът на йонната атмосфера намалява, а опаковката от йони става по-плътна. Симетрията на йонната атмосфера съществува дотогава, докато йонът е неподвижен, но поради топлинно движение, пропускане на електрически ток през разтвора или протичане на химична реакция тя се деформира. При пропускане на електрически ток през разтвора централният йон и неговата йонна атмосфера се движат в противоположни посоки. Стремещият се да напусне своята йонна атмосфера централен йон бива задържан от нея и той изпитва определено съпротивление при движението си към съответния електрод. Едва излязъл от своята атмосфера йонът създава нова такава и този процес продължава през целия му път. Тъй като всички йони в разтвора участват в такъв процес, ясно е, че това води до намаляване скоростта им на движение към съответните електроди. Намалението е толкова по-голямо, колкото по-плътна е йонната атмосфера, т.е. колкото по-концентриран е разтворът. От това следва, че при разреждането на един разтвор на силен електролит не се увеличава броят на йоните, т.е. степента му на дисоциация, а се намалява действието на междуйонните сили поради увеличаване на разстоянието между йоните, което пък увеличава тяхната подвижност. Действието на описаните сили е еквивалентно на увеличаване вискозитета на разтворителя, поради което скоростта на движение на централния йон в разтвора намалява с величината  $\Lambda_{\text{едф}}$ . Този процес обуславя и т.нар. електрофоретичен ефект на йоните в разтвора.

Вторият ефект, наречен релаксационен, възниква поради това, че при движението на йона през разтвора част от йонната атмосфера, която остава зад него, се размива. Нейната конфигурация спрямо централния йон се променя от сферична в яйцевидна. Плътността на заряда зад движещия се йон е по-голяма отколкото пред него. За създаването на нова йонна атмосфера е необходимо известно време, тъй като този процес не е мигновен, а изисква някакво време, наречено време на релаксация. Това поражда появяването на сили, насочени в противоположна посока, стремящи се да върнат централния йон в неговото изходно положение, в резултат на което скоростта на движението му намалява с величината  $\Lambda_{\text{релакс}}$ . Големините на електрофоретичния и релаксационния ефект са обратно пропорционални на радиуса на йонната атмосфера, респ. концентрацията на електролита в разтвора, което се отчита в намерената от Колрауш зависимост между еквивалентната електропроводност на разтворите на силните електролити и концентрацията им. Тази зависимост се описва със закона за квадратния корен, който се записва по следния начин [11–17]:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A\sqrt{c}. \quad (45)$$

Коефициентът  $A$  зависи от абсолютната температура  $T$ , вискозитета  $\eta$ , диелектричната проницаемост  $\epsilon$  на разтворителя и валентността на йоните, както и от радиуса на йонната атмосфера. Това уравнение изразява една линейна зависимост на  $\Lambda$  от  $\sqrt{c}$ . Дебай и Хюкел теоретично обосновават физическия смисъл на коефициента  $A$ , показвайки, че той отчита наличието на електрофоретични ефекти в разтворите. Неговата стойност може да се определи експериментално, а може и да се изчисли по уравнението на Онзагер, който е дал по-нататъшно развитие на теорията за електропроводността на разтворите на силните електролити. Според него, прилагайки теорията за силните електролити и отчитайки описаните ефекти, за разреждени разтвори на 1–1 електролити, когато йоните се разглеждат като материални точки, зависимостта на еквивалентната електропроводност от истинската им концентрация се описва с уравнението [11–17].

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ})\sqrt{c}. \quad (46)$$

Коефициентите  $A$  и  $B$  отчитат съответно влиянието на електрофоретичните и релаксационните ефекти. Тези коефициенти зависят от абсолютната температура  $T$ , вискозитета  $\eta$  и диелектричната проницаемост  $\epsilon$  на разтворителя и се изразяват по следния начин [11–17].

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \{82.4/\eta(\epsilon T)^{1/2} + [8.2 \times 10^5/(\epsilon T)^{3/2}]\Lambda^{\circ}\}\sqrt{c}. \quad (47)$$

За по-концентрирани разтвори на силни електролити уравнението на Онзагер е неприложимо, тъй като при неговия извод се постулира модел, съгласно който йони-

те се разглеждат като материални точки. При разредените разтвори, когато разстоянието между отделните йони е много по-голямо в сравнение с размера на самия йон, такова допускане е оправдано, но при по-концентрираните разтвори такова третиране е некоректно. При такива случаи широко се използва уравнението на Шедловски [11,34,35] изведено на базата на уравнение (46):

$$\Lambda^0 = (\Lambda + A\sqrt{c}) / (1 - B\sqrt{c}). \quad (48)$$

Шедловски установява, че за водни разтвори на силни 1–1 електролити стойността на израза, стоящ в дясната част на уравнение (48), не е постоянна, така както би следвало да бъде от уравнение (46), а се изменя линейно с изменение на концентрацията, почти до  $c = 0.1 \text{ g-equiv dm}^{-3}$ . Въз основа на експериментални данни за  $\Lambda$ , получени при различни стойности на  $c$ , се построява графично зависимостта  $\Lambda = f(c)$ , която, екстраполирайки я към  $c \rightarrow 0$  се стреми към  $\Lambda^0$ . С развитието на електронноизчислителната техника все по-често се използва предложеното от Фуос и Онзагер [63–82] полуемпирично уравнение:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{c} + E\ln c + J_1c + J_2c^{3/2}. \quad (49)$$

В това уравнение се отчита радиусът на йонната атмосфера  $\bar{a}$  или разстоянието, до което максимално могат да се приближат йоните в разтвора, въвеждайки редица допълнителни членове. Коефициентите  $E$ ,  $J_1$  и  $J_2$  съдържат температурата  $T$ , вискозитета  $\eta$ , диелектричната проницаемост  $\epsilon$  на разтворителя, заряда на йоните  $z_{\pm}$ , както и радиуса на йонната атмосфера  $\bar{a}$ . Уравнението е валидно за разтвори на неасоциирани електролити. За да се увеличи точността на пресмятанията и за да бъде приложимо и за асоциирани електролити, вместо концентрацията е по-коректно да се използва активността на разтворите, при което то добива вида [72,75,76,79,82]:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{\gamma c} + E\gamma \ln \gamma c + J_1\gamma c + J_2\gamma^{3/2}c^{3/2}. \quad (50)$$

Стойностите на коефициентите  $A$ ,  $B$ ,  $E$ ,  $J_1$  и  $J_2$  могат да се изчислят теоретично, използвайки представените в таблица 5 уравнения [40], като за съпоставка са приведени и алтернативните уравнения на Онзагер [11–17], Питс [83] и Фалкенхаген–Кремп [84].

Въз основа на зависимостите, представени в табл. 5, уравнението на Фуос–Онзагер (46) за несиметрични 1-2 електролити в разгъната форма може да се запише [47]:

Таблица 5. Алгоритъм за пресмятане на коефициентите в уравнението  $\Lambda = \Lambda^0 - Sc^{1/2} + E\ln c + J_1c + J_2c^{3/2}$  за  $m : n$  валентни електролити по Онзагер [11–17], Фуос–Онзагер [63–82], Питс [83] и Фалкенхаген–Кремп [84]

Коефициент	Онзагер (1)	Фуос – Онзагер (2)	Питс (3)	Фалкенхаген – Кремп (4)
$S$	$S = S_1\Lambda^0 + S_2$ (за всички модели) $S_1 \equiv B_1 = ( z_+z_- e_0^2\kappa/3\epsilon kTc^{1/2})(q/1+q^{1/2})$ и $S_2 \equiv B_2 = ( z_+z_- )Je_0^{10}\kappa/6\pi\eta Cc^{1/2}$ (за всички модели)			
$E$	0	$E = E_1\Lambda^0 - 2E_2$ $E_1 = (\kappa ab)^2/24c$ и $E_2 = S_2\kappa ab/16c^{1/2}$ (за модели 2,3,4)	$E = E_1\Lambda^0 - E_2$	$E = E_1\Lambda^0$
$J_1$	0	$J_1 = \sigma_1\Lambda^0 + \sigma_2$ (за модели 2,3,4) $\sigma_1 = [(\kappa ab)^2/12c][(-1/b^3+2/b^2+2/b+0.9074+\ln\kappa a/c^{1/2})]$ $\sigma_2 = S_2[S_1+11\kappa a/12c^{1/2}-(\kappa ab/8c^{1/2})\times(1.017+\ln\kappa a/c^{1/2})]$	$\sigma_1 = [(\kappa ab)^2/12c][2/b+1.7718+\ln\kappa a/c^{1/2}]$ $\sigma_2 = S_2\kappa a/c^{1/2}[1+(b/8)(0.01387-\ln\kappa a/c^{1/2})]$	$\sigma_1 = [(\kappa ab)^2/12c][(-1/b^3+1/b^2+9/4b+0.96+\ln\kappa a/c^{1/2})]$ $\sigma_2 = S_2\kappa a/c^{1/2}$
$J_2$	0	$J_2 = \sigma_3\Lambda^0 + \sigma_4$ (за модели 2,3) $\sigma_3 = \sqrt{2}(\kappa ab)^3/24c^{3/2}[1/b^3+2/b^2-1.0776/b]$ $\sigma_4 = S_2(\kappa a)^2/c$	$\sigma_3 = (\kappa ab)^3/6c^{3/2}[1.2929/b^2+1.5732/b]$ $\sigma_4 = [S_2(\kappa a)^2/c](1+0.07828b)$	0
Концентр. интервал, mol dm <sup>-3</sup>	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-1}$	$\leq 10^{-1}$	$\leq 10^{-1}$
Точност на пресм., %	0.1	0.02	0.02	0.05
Параметри	$\kappa^2 = [4\pi e_0^2 N(v_+z_+^2+v_-z_-^2)c]/1000\epsilon kT$ ; $b =  z_+z_- e_0^2/a\epsilon kT$ ; $q = [ z_+z_- /(z_++ z_- )][(\lambda_+^0+\lambda_-^0)/(z_+\lambda_+^0+ z_- \lambda_-^0)]$ (за всички модели)			

Обозначения:  $\Lambda$  – еквивалентна електропроводност на разтвора,  $S \text{ cm}^2 \text{ g-equiv}^{-1}$ ;  $\Lambda^0$  – еквивалентна електропроводност на разтвора при безкрайно разреждане,  $S \text{ cm}^2 \text{ g-equiv}^{-1}$ ;  $\lambda_+^0, \lambda_-^0$  – еквивалентна електропроводност на йоните при безкрайно разреждане,  $S \text{ cm}^2 \text{ g-equiv}^{-1}$ ;  $B_1$  – коефициент, отчитащ релаксационния ефект;  $B_2$  – коефициент, отчитащ електрофоретичния ефект в теорията на Дебай – Хюкел;  $q$  – функция за подвижността в теорията за релаксационния ефект;  $z_+, z_-$  – заряд на катионите и анионите;  $v_+, v_-$  – брой молекул катиони и аниони, образувачи се от 1 mol електролит;  $e_0$  – заряд на електрона,  $4.80223 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$ ;  $\epsilon$  – диелектрична проницаемост на разтворителя;  $\eta$  – вискозитет на разтворителя,  $P$ ;  $k$  – константа на Болцман,  $1.380257 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютна температура,  $K$ ;  $\kappa$  – параметър в теорията на Дебай – Хюкел,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $N$  – число на Авогадро,  $6.0238 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $F$  – константа на Фарадей,  $96493 \text{ abs C g-equiv}^{-1}$ ;  $C$  – скорост на светлината,  $2.997902 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ;  $S, E, J_1, J_2$  – коефициенти в уравнението на Фуос – Онзагер;  $a$  – разстояние на максимално сближаване на йоните,  $\text{cm}$ ;  $b$  – параметър на Бйерум.

$$\begin{aligned}
\Lambda = \Lambda^{\circ} - & \left\{ \frac{6.4671 \times 10^6 \Lambda^{\circ}}{(\epsilon T)^{3/2} \left[ 1 + \lambda_{+}^{\circ} / \Lambda^{\circ} + 0.8165 \left( 1 + \lambda_{+}^{\circ} / \Lambda^{\circ} \right)^{1/2} \right]} + \frac{214.3533}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \right\} c^{1/2} + \\
& \left[ \frac{3.5289 \times 10^{13} \Lambda^{\circ}}{(\epsilon T)^3} - \frac{7.7959 \times 10^8}{\eta(\epsilon T)^2} \right] c \ln c + \left\{ \left\{ \frac{7.0579 \times 10^{13}}{(\epsilon T)^3} \left[ -2.68 \times 10^7 (\dot{a} \epsilon T)^3 + \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. 1.7911 \times 10^5 (\dot{a} \epsilon T)^2 + 5.985 \times 10^2 \dot{a} \epsilon T + 0.9074 + \ln \frac{8.7091 \times 10^9 \dot{a}}{(\epsilon T)^{1/2}} \right] \right\} \Lambda^{\circ} + \right. \\
& \frac{214.3533}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \left[ \frac{6.4671 \times 10^6 \Lambda^{\circ}}{(\epsilon T)^{3/2} \left[ 1 + \lambda_{+}^{\circ} / \Lambda^{\circ} + 0.8165 \left( 1 + \lambda_{+}^{\circ} / \Lambda^{\circ} \right)^{1/2} \right]} + \frac{7.9832 \times 10^9 \dot{a}}{(\epsilon T)^{1/2}} - \right. \\
& \left. \frac{3.6377 \times 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left( 1.017 + \ln \frac{8.7091 \times 10^9 \dot{a}}{(\epsilon T)^{1/2}} \right) \right] \right\} c + \left\{ \left\{ \frac{1.4524 \times 10^{21}}{(\epsilon T)^{9/2}} \left[ 2.68 \times 10^7 (\dot{a} \epsilon T)^3 + \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. 1.7912 \times 10^5 (\dot{a} \epsilon T)^2 - 3.225 \times 10^2 \dot{a} \epsilon T \right] \right\} \Lambda^{\circ} + \frac{1.6258 \times 10^{22} \dot{a}^2}{\eta(\epsilon T)^{3/2}} \right\} c^{3/2}
\end{aligned} \tag{51}$$

Съвременната концепция в теорията за електропроводността на разтворите на електролитите се заключава в опитите за намиране на единен подход за описание на закономерностите в изменението на  $\Lambda$  от концентрацията, без оглед на това дали електролитът се отнася като силен, или слаб. При повишаване на концентрацията и намаляване стойността на диелектричната проницаемост на разтворителя нараства значително ролята на йон-йон взаимодействията. Това води до тяхната асоциация и намаляване електропроводността на разтвора. В тази връзка Фуос и Онзагер [17] предлагат следното обобщено уравнение:

$$\Lambda = a[\Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ})\sqrt{ac}] + \varphi(ac) \tag{52}$$

Когато електролитът се намира в състояние, при което степента на електролитна дисоциация е малка ( $\alpha \ll 1$ ), т.е. стойностите на второто и третото слагаеми са малки в сравнение с  $\Lambda^{\circ}$  и могат да се пренебрегнат, получаваме съотношението на Арениус  $\Lambda = \alpha \Lambda^{\circ}$ , респ.  $\alpha = \Lambda / \Lambda^{\circ}$ , което е валидно за слабите електролити. Ако степента на дисоциация нараства и  $\alpha \rightarrow 1$ , горното уравнение се трансформира в уравнението на Фуос и Онзагер, описващо отнасянията на силните електролити.

Съществуват редица преки доказателства за наличието и влиянието на електрофоретичните и релаксационните взаимодействия между йоните в разтворите, заключаващи се в установените от Вин и Дебай–Фалкенхаген ефекти [6, 14]. Ефектът на Вин се заключава в увеличаване на еквивалентната електропроводност на разтворите в електрическо поле с голяма напрегнатост ( $20\text{--}200 \text{ kV cm}^{-1}$ ). При тези условия йонна атмосфера въобще не успява да се образува, поради което изчезват всички ефекти на задържане, свързани с нея. Този ефект е присъщ както

за разтворите на силните (ефект на Вин I род), така и за разтворите на слабите (ефект на Вин II род) електролити. В случаите на силни електролити, при висока напрегнатост на полето, йоните се движат многократно по-бързо, отколкото се образува тяхната йонна атмосфера. Отсъствието на такава изключва задържащото влияние на електрофоретичния и релаксационния ефект, поради което еквивалентната електропроводност  $\Lambda$  достига стойността на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане  $\Lambda^{\circ}$  дори и в концентрирани разтвори. В случаите на слаби електролити увеличаването на електропроводността е свързано с увеличаване степента им на дисоциация. Ефектът на Дебай–Фалкенхаген или дисперсия на електропроводността се заключава в това, че в електрично поле с много висока честота електропроводността на силните електролити се повишава. Това се обяснява с обстоятелството, че в такова поле йонът не може да се отдалечи от центъра на йонната си атмосфера, а извършва само колебателно движение около този център. В този случай отсъствието на асиметрия в йонната атмосфера изключва релаксационния ефект, поради което електропроводността на йоните нараства. Влиянието на електрофоретичния ефект обаче остава. Поради това с увеличаване честотата на тока, при която се наблюдава ефектът на Дебай–Фалкенхаген, еквивалентната електропроводност нараства само до степен на удовлетворяване на уравнението за квадратния корен на Колрауш. Това потвърждава, че коефициентът  $B$  в уравнението на Онзагер наистина отчита само релаксационните взаимодействия. Честотата на тока, при която започва да се наблюдава този ефект, зависи от времето на релаксация, което се оказва в правопрпорционална зависимост от концентрацията на разтвора, тъй като тогава йонната атмосфера е по-плътна и по-трудно деформируема.

## Кинетика на йоните в разтвора

Въз основа на намерените стойности на еквивалентните електропроводности на йоните при безкрайно разреждане  $\lambda_{\pm}^{\circ}$ , за даден електролит при различни температури може да се охарактеризира и кинетиката им в разтвора, като се изчислят коефициентите на дифузия  $D_{\pm}^{\circ}$ , абсолютните скорости на движение  $u_{\pm}^{\circ}$ , ефективният радиус  $r_{\text{eff}}$ , хидратационното число  $n_s$ , измененията на енергията на трансляцията на водните молекули от хидратната им обвивка  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$ , както и изменението на енергията на Гибс  $\Delta G_{\text{o}}^{\ddagger}$ , ентропията  $\Delta S_{\text{o}}^{\ddagger}$  и енталпията  $\Delta H_{\text{o}}^{\ddagger}$  на активация при движението им в разтвора [11–17,27,35].

Движението на йоните в разтвора се извършва поради следните две причини: първо – под действие на електричното поле (градиент на електрическия потенциал), и второ – в резултат на различния химичен потенциал, съответно разликите в концентрациите в отделните части на системата. Преносът на йоните в електрическо поле се нарича миграция, а преносът на йоните под действие на градиента на химичния потенциал – дифузия. Като се има предвид, че абсолютните скорости на движение на йоните  $u_{+}$  и  $u_{-}$  са много малки по стойност, в електрохимията често се използват  $F$ -кратно по-големите величини  $\lambda_{+}$  и  $\lambda_{-}$ , наречени йонни подвижности или електропроводности на йоните, които са числено равни на произведението от заряда на йоните  $z_{\pm}$ , абсолютните скорости на движение  $u_{+}$  и  $u_{-}$  и константата на Фарадей,  $F$ , т.е.:

$$\lambda_{+} = z_{+} u_{+} F \quad \text{и} \quad \lambda_{-} = |z_{-}| u_{-} F. \quad (53)$$

От закона на Колрауш за независимото движение на йоните следва, че:

$$\Lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-} = F(z_{+} u_{+} + |z_{-}| u_{-}), \quad (54)$$

откъдето могат да се изчислят абсолютните скорости на движение на йоните  $u_{\pm}$  при дадена концентрация на разтвора и градиент на потенциала  $1 \text{ V cm}^{-1}$ . Като се има предвид, че:

$$\Lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ} = F(z_{+} u_{+}^{\circ} + |z_{-}| u_{-}^{\circ}), \quad (55)$$

могат да се изчислят и абсолютните скорости на движение на йоните при безкрайно разреждане,  $u_{\pm}^{\circ}$ , използвайки следното съотношение:

$$u_{\pm}^{\circ} = \lambda_{\pm}^{\circ} |z_{\pm}| F. \quad (56)$$

Числените стойности на абсолютните скорости на движение на йоните  $u_{+}$  и  $u_{-}$  зависят от тяхната природа и температурата, които с изключение на  $\text{H}^{+}$  и  $\text{OH}^{-}$  йони имат стойности от порядъка на  $(6 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . В таблица 6 за съпоставка са представени стойностите на абсолютните скорости на движение на някои йони при  $18^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 6. Стойности на абсолютните скорости на движение на някои йони ( $u_{\pm}^{\circ} = 10^4, \text{ cm}^2 \text{ V s}$ ) при  $18^{\circ}\text{C}$ .

Катион	$u_{+}^{\circ} \times 10^4$	Анион	$u_{-}^{\circ} \times 10^4$
$\text{H}^{+}$	32.70	$\text{OH}^{-}$	18.00
$\text{K}^{+}$	6.66	$\text{Cl}^{-}$	6.76
$\text{NH}_4^{+}$	6.66	$\text{Br}^{-}$	6.97
$\text{Na}^{+}$	4.56	$\text{I}^{-}$	6.85
$\text{Li}^{+}$	3.46	$\text{F}^{-}$	4.83
$1/2\text{Mg}^{2+}$	4.72	$\text{NO}_3^{-}$	6.38
$1/2\text{Cu}^{2+}$	5.35	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	7.40

Стойностите на абсолютните скорости на движение на хидроксониевия и хидроксидния йон са значително по-високи от тези на останалите йони поради това, че тяхното движение е различно от простото предвиждане на йоните в електрическо поле. Траекторията на особения механизъм на движение на хидроксониевия и хидроксидния йони в разтворите се дава в теориите на Гротхус (шафетен механизъм) и Бернал (крикетен механизъм). Както се вижда от таблица 6, абсолютната скорост на движение на хидроксониевия йон е  $32.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , докато за хлоридния йон тя е  $6.76 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Стойностите на преносните числа на йоните  $t_{\pm}^{\circ}$ , показващи каква част от общото количество електричество се пренася от катионите, респ. от анионите, при безкрайно разреждане. За бинерни електролити те се изчисляват въз основа на предложеното от Хиторф [2,5,6,9] съотношение:

$$t_{\pm}^{\circ} = u_{\pm}^{\circ} / (u_{+}^{\circ} + u_{-}^{\circ}) = \lambda_{\pm}^{\circ} / (\lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}), \quad \text{съответно} \quad t_{-}^{\circ} = 1 - t_{+}^{\circ}. \quad (57)$$

За разтвори, съдържащи смес от бинерни електролити, преносното число на  $i$ -тия йон се дава с отношението:

$$t_i^{\circ} = u_i^{\circ} / \sum u_i^{\circ} = \lambda_i^{\circ} / \sum \lambda_i^{\circ}. \quad (58)$$

С повишаване на температурата абсолютните скорости на движение на йоните нарастват, стремейки се да се изравняват, а преносните им числа се стремят към 0.5. Така например за разтвори на  $\text{HCl}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  стойността на преносното число на  $\text{Cl}^{-}$  йони е значително по-малко от 0.5, а за  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  – по-голямо от 0.5. С повишаване на температурата стойностите им почти се изравняват. Аналогични на горните две уравнения са в сила и за бинерни електролити с крайни концентрации. За неасоциирани 1–1 електролити стойностите на преносните числа зависят от концентрацията нееднозначно. Така например за катиони с преносно число, близко до 0.5, повишаването на концентрацията не влияе върху неговата стойност. Ако обаче стойността на преносното число е по-голяма от 0.5, с повишаване на концентрацията то нараства, докато при стойности, по-малки от 0.5, с повишаване на концентрацията стойностите на преносните числа намаляват.

Дифузията е един от най-важните необратими процеси във физикохимията на разтворите. Както дифузията, така и електропроводността в разтворите на електролитите се обуславя от подвижността на йоните. Основните различия между тях са следните: електропроводността е свързана с движението на положително и отрицателно заредени йони в противоположни посоки, докато при дифузията те се движат в посока от по-високата към по-ниската концентрация; електропроводността при безкрайно разреждане се характеризира с това, че различните йони се движат независимо един от друг, докато при дифузията те са принудени да се движат с еднакви скорости, тъй като в противен случай би се реализирал различен електрически заряд в отделни части на разтвора; докато електропроводността се реализира под влияние на външно електрическо поле, то дифузията се реализира поради наличието на концентрационен градиент в разтвора и протича спонтанно до изравняване концентрациите във всяка една точка от обема. В общия случай подвижността на катионите и анионите е различна ( $\lambda_+^0 \neq \lambda_-^0$ ), поради което и коефициентите на дифузия на йоните ще бъдат различни ( $D_+^0 \neq D_-^0$ ). Поради това при един и същ концентрационен градиент скоростта на дифузия на катионите и анионите е различна. По-подвижните йони се стремят да се движат по-бързо в сравнение с по-малко подвижните, което води до създаването на микроскопично разделяне на зарядите и възникване на градиент на електрическия потенциал в разтвора. Това електрическо поле ускорява движението на бавните йони и забавя движението на бързите йони в разтвора. Вследствие на по-нататъшното увеличаване на потенциала скоростта на движение на разпо зарядните йони се изравнява и дифузията на електролита ще протича аналогично на дифузията на недисоциирани молекули. По този начин дифузията на електролита в разтвора се осъществява в резултат на действието на два градиента: концентрационен градиент и градиент на полето, свързан с дифузионния потенциал между йоните [6, 11, 13].

За да се изчислят стойностите на пределните коефициенти на самодифузия на йоните при безкрайно разреждане  $D_{\pm}^0$ , се използва връзката между подвижността и коефициента на дифузия на йоните, която се дава с уравнението на Нернст–Айнщайн [13, 27, 85–88]:

Таблица 7. Стойности на коефициентите на дифузия  $D_{\pm}^0$  на някои електролити в безкрайно разредени водни разтвори при 25°C [18].

Катион	$D_+^0 \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Анион	$D_-^0 \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
H <sup>+</sup>	9.315	OH <sup>-</sup>	5.289
Li <sup>+</sup>	1.030	F <sup>-</sup>	1.475
Na <sup>+</sup>	1.334	Cl <sup>-</sup>	2.033
K <sup>+</sup>	1.958	Br <sup>-</sup>	2.081
Rb <sup>+</sup>	2.072	I <sup>-</sup>	2.045
Cs <sup>+</sup>	2.060	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.902
Ag <sup>+</sup>	1.648	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.720
Be <sup>2+</sup>	0.600	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.486
Mg <sup>2+</sup>	0.706	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.078
Ca <sup>2+</sup>	0.792	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.792
Sr <sup>2+</sup>	0.792	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.185
Ba <sup>2+</sup>	0.847	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.923
Zn <sup>2+</sup>	0.703	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.065

$$D_{\pm}^0 = RTu_{\pm}^0 / |z_{\pm}| F = RT\lambda_{\pm}^0 / |z_{\pm}|^2 F^2, \quad (59)$$

където:  $z_{\pm}$  – заряд на йоните,  $F$  – константа на Фарадей, а останалите параметри имат обичайния си смисъл. В таблица 7 са приведени стойностите на коефициентите на дифузия и на някои йони при 25°C.

Предельният молен коефициент на самодифузия на електролита при безкрайно разреждане се пресмята чрез формулата на Нернст–Хартли [6, 13, 14, 87–91]:

$$D_m^0 = D_+^0 D_-^0 (z_+ + |z_-|) / (z_+ D_+^0 + |z_-| D_-^0) = RT\lambda_+^0 \lambda_-^0 (z_+ + |z_-|) / z_+ |z_-| F^2 (|\lambda_+^0 + z_+ \lambda_-^0|), \quad (60)$$

където:  $D_+^0$  и  $D_-^0$  – коефициенти на самодифузия на йоните при безкрайно разреждане, а  $z_+$  и  $z_-$  – стехиометрични коефициенти съответно на катионите и анионите. В таблица 8 са представени стойностите на коефициентите на дифузия на някои електролити във вода при 25°C и различни концентрации.

От произтичащото от закона на Стокс уравнение [11, 14, 27, 97–91]:

$$r_{\text{Stokes}} = |z_{\pm}| eF / 6\pi\eta\lambda_{\pm}^0 = |z_{\pm}| F^2 / 6\pi N_A \eta \lambda_{\pm}^0, \quad (61)$$

може да се изчисли хидродинамичният (стоксов) радиус  $r_{\text{St}}$  на движещия се солватиран йон, познавайки еквива-

Таблица 8. Стойности на коефициентите на дифузия  $D_m \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  на някои електролити във вода при 25°C и различни концентрации

Електролит	Концентрация, mol dm <sup>-3</sup>						
	≈ 0	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01
LiCl	1.366	1.345	1.337	1.331	1.323	1.323	1.312
NaCl	1.610	1.585	1.576	1.570	1.560	1.555	1.545
KCl	1.993	1.964	1.954	1.945	1.934	1.925	1.917
RbCl	2.051	–	2.011	2.007	1.995	1.984	1.925
CsCl	2.044	2.013	2.000	1.992	1.978	1.969	1.958
MgCl <sub>2</sub>	1.249	1.187	1.169	1.158	–	–	–
CaCl <sub>2</sub>	1.335	1.263	1.243	1.230	1.213	1.201	1.188
SrCl <sub>2</sub>	1.334	1.269	1.248	1.236	1.219	1.209	–
BaCl <sub>2</sub>	1.385	1.320	1.298	1.283	1.265	–	–



лентната му електропроводност при безкрайно разреждане. Валден и Писаржевски [11,14,27] установяват, че ако радиусът на йоните не зависи от разтворителя, то между вискозитета на разтвора и еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане съществува обратно пропорционална зависимост, т.е.:

$$\Lambda^{\circ}\eta = \text{const.} \quad (62)$$

Тази зависимост е известна като правило на Валден–Писаржевски. Тъй като уравнението на Стокс е изведено при приемането, че сферичният йон се движи в плътната среда на разтворителя, то приложимостта на правилото се ограничава само за случаите, когато радиусът на йона е много по-голям от този на молекулата на разтворителя. Правилото на Валден–Писаржевски е валидно строго за едновалентни йони с голям радиус, който може да е обусловен както от многоатомността на йона ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$  и др.), така и от наличието на енергична хидратация, т.е. при йони с малки радиуси, но силно хидратирани ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) йони.

За намиране на ефективните (хидратирани) радиуси  $r_{\text{eff}}$  на йоните Гил [92,93] предлага следното уравнение:

$$r_{\text{eff}} = r_{\text{Stokes}} + 0.0103\varepsilon + r_y, \quad (63)$$

където:  $\varepsilon$  – диелектрична проницаемост на водата,  $r_y$  – параметър, равен на 0.85 за неасоциирани разтворители и 1.13 Å за асоциирани разтворители, имащи високи стойности на  $\varepsilon$  (вода). В таблица 9 са представени стойностите на кристалографските, хидродинамичните и ефективните радиуси на някои йони при 25°C.

Използвайки намерените стойности за ефективния радиус на йоните и уравнението [34,35,95]:

$$n_s = 4\pi(r_{\text{eff}}^3 - r_{\text{cr}}^3)/3V_L, \quad (64)$$

където  $V_L$  е обемът, който заема водната молекула ( $12.2 \text{ \AA}^3$ ), а  $r_{\text{cryst}}$  е кристалографският радиус на йоните, който може да се изчисли стойността на хидратационното им число  $n_s$ .

Един от количествените методи за описание на температурната зависимост на електропроводността е кинетичният, който използва резултата от теорията на Ейринг [96,97] за преходното състояние (активирания комплекс). Съгласно тази теория абсолютната скорост на всяко едно взаимодействие между частици може да се представи като преход от начално състояние в крайно, преминавайки през едно промеждутъчно състояние (активиран комплекс), отговарящо на върха на кривата потенциална енергия – реакционен път, на което могат да се припишат определени термодинамични свойства. Този максимум разделя началното и крайното устойчиво положения, характеризиращи се с определени минимума на потенциалната енергия. На основата на тази теория може да се пресметнат термодинамичните характеристики на йонната миграция, като например изменението на енергията на Гибс, ентропията и енталпията на образуване на активирания комплекс от реагиращите вещества в стандартно състояние [98–108]:

$$k = (\chi k_B T/h) \exp(-\Delta G_o^\ddagger/RT), \quad (65)$$

където:  $k$  – скоростна константа на реакцията,  $\Delta G_o^\ddagger$  – изменение енергията на Гибс при образуването на активирания комплекс от реагентите, а останалите параметри имат обичайния си смисъл. Тъй като миграцията на йоните е един от начините за преместване на частиците, съгласно кинетичната теория за йонната електропроводност и в съответствие с теорията за абсолютните скорости на реакциите, йоните в разтворите на електролитите мигрират в разтвора за сметка извършването на серия прескоци (квантовани преходи от едно устойчиво квазиравновесно състояние в друго), при което всеки елементарен скок се реализира на разстояние  $L$ , свързан с известно изменение на парциалната молна свободна енергия на активация  $\Delta G_o^\ddagger$ . По тази причина йонната електропроводност при безкрайно разреждане представлява величина, непосредствено свързана със свойствата на йоните и разтворителя и може да се третира като скоростна константа на процеса на преноса на йони, мигриращи в резултат на квантовани преходи от едно устойчиво равновесно състояние в друго. При такъв подход трансляционният коефициент с отчита принципната възможност за преместването на йона по трите координати в права и обратна посока. Поради това той

Таблица 9. Кристалографски  $r_{\text{cr}}$ , хидродинамични  $r_{\text{St}}$  и ефективни  $r_{\text{eff}}$  радиуси в Å на някои йони при 25°C [94].

Катиони	$r_{\text{cr}}$	$r_{\text{St}}$	$r_{\text{eff}}$	Аниони	$r_{\text{cr}}$	$r_{\text{St}}$	$r_{\text{eff}}$
H <sup>+</sup>	–	0.28	2.82	OH <sup>-</sup>	1.76	0.46	3.00
Li <sup>+</sup>	0.60	2.38	3.82	F <sup>-</sup>	1.36	1.66	3.52
Na <sup>+</sup>	0.95	1.84	3.58	Cl <sup>-</sup>	1.81	1.21	3.32
K <sup>+</sup>	1.33	1.25	3.31	Br <sup>-</sup>	1.95	1.18	3.30
Rb <sup>+</sup>	1.48	1.18	3.29	I <sup>-</sup>	2.16	1.19	3.31
Cs <sup>+</sup>	1.69	1.19	3.29	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.64	1.29	3.35
Be <sup>2+</sup>	0.31	4.09	4.59	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.88	1.42	3.41
Mg <sup>2+</sup>	0.65	3.47	4.28	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.08	1.65	3.51
Ca <sup>2+</sup>	0.99	3.10	4.12	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.30	2.22	3.74
Sr <sup>2+</sup>	1.13	3.10	4.12	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.66	2.66	3.94
Ba <sup>2+</sup>	1.35	2.90	4.04	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.90	2.30	3.79

приема стойност  $1/6$ , а уравнението на Ейринг добива следния вид:

$$\lambda_{\pm}^{\circ} = (|z_{\pm}| e_0 FL^2/6h) \exp(-\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}/RT), \quad (66)$$

където:  $|z_{\pm}|$  – валентността на йона,  $e_0$  – заряд на електрона,  $F$  – константа на Фарадей,  $L$  – средно разстояние на прескок на йона между две квазиравновесни състояния, и  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  – изменение на изобарния потенциал на  $1 \text{ mol}$  йони при този прескок. Последните две величини могат да бъдат интерпретирани като кинетични параметри на процеса на йонната електропроводност. Следва да отбележим, че тези изменения в системата разтворено вещество – разтворител, отговорна за които е структурата на разтворителя, довеждат до изменение на  $L$  и  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$ , при което абсолютните стойности на тези изменения ще бъдат максимални в безкрайно разреждени разтвори в сравнение с разтвори с крайни концентрации. По такъв начин  $\lambda_{\pm}^{\circ}$ , представляваща експоненциална функция на  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  спрямо разтворителя, може да се разглежда като структурно-чувствителна величина. Имайки предвид връзката между основните термодинамични функции на състоянието [2,9]:

$$\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger} = \Delta H_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger} - T\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}, \quad (67)$$

уравнение (66) може да се запише така [98–108]:

$$\lambda_{\pm}^{\circ} = (|z_{\pm}| e_0 FL^2/6h) \exp(-\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}/RT) \exp(-\Delta H_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}/RT). \quad (68)$$

По този начин може да се изчисли не само стойността на  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$ , но и стойността на величините  $\Delta H_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$ , характеризиращи активацията на електропроводността в разтворите на електролитите. Тъй като не съществува независим метод за определяне дължината на активиращия прескок  $L$ , обикновено се приема, че той е равен на реброто на куб, съответстващ на обема на молекулата на разтворителя [98–108]:

$$L = (V_m/N_A)^{1/3}, \quad (69)$$

където:  $V_m$  – молният обем на разтворителя ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ),  $N_A$  – число на Авогадро ( $1 \text{ kmol}^{-1}$ ). Молният обем на разтворителя може да се изчисли от съотношението:

$$V_m = M/d, \quad (70)$$

където  $M$  – молна маса ( $\text{kg kmol}^{-1}$ ) и  $d$  – плътност на разтворителя ( $\text{kg m}^{-3}$ ). Тогава, изразявайки ( $\text{S m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$ ) и  $F$  ( $\text{C kmol}^{-1}$ ) и преобразувайки, уравнение (67) може да се запише по следния начин [98–108]:

$$\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger} = RT[\ln |z_{\pm}| e_0 F/6h(N_A)^{2/3} + 2\ln V_m/3 - \ln \lambda_{\pm}^{\circ}], \quad (71)$$

откъдето може да се изчисли стойността на  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  за всяка температура на разтвора на електролита, ако са

известни преди това стойностите на  $V_m$  и за същата температура. Ако се представи графично зависимостта на изчислените стойности на  $\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  от температурата и се намерят коефициентите на това емпирично уравнение, може да се изчисли стойността на  $\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$ , диференцирайки полученото уравнение спрямо температурата, имайки предвид, че:

$$\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger} = -d\Delta G_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}/dT. \quad (72)$$

Използвайки уравнение (67) и знаейки стойностите на  $\Delta S_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$  за различните температури, може да се изчисли и стойността на  $\Delta H_{\lambda_{\pm}^{\circ}}^{\ddagger}$ .

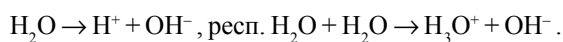
### Структура на водата и водните разтвори

Като се изхожда от количествения състав на водата (11.11% водород и 88.89% кислород), трябва да се приеме, че най-простата и възможна формула трябва да бъде  $\text{H}_2\text{O}$ . Опитът обаче показва, че молекулна маса, равна на 18, отговаряща на тази формула, притежават само водните пари при високи температури. Дори и при  $100^\circ\text{C}$  тяхната плътност отговаря на по-голяма молна маса. Стойността на молната маса, намерена за течната вода, е много по-голяма от 18 и расте с понижаване на температурата. Тези факти дават основание да се приеме, че в течно състояние водата съдържа наред с простите молекули и по-сложни образувания с обща формула  $(\text{H}_2\text{O})_x$ . Такива асоциации се образуват и разпадат непрекъснато. Асоциацията на водните молекули може да се обясни с полярността на водните молекули и възможността за образуване на водородни връзки [8, 11, 13, 18, 19].

Полярността на водната молекула се дължи на несиметричното разположение на водородните атоми спрямо кислородния атом. Вследствие на това, центрове на тежестта на положителните и отрицателните заряди в молекулата не съвпадат, а са съсредоточени в различни точки от заемания от нея обем. Ясно е, че такива асиметрични молекули ще представляват диполи и макар и да притежават едно и също количество положително и отрицателно електричество, ще проявяват елестростатични действия и навън от молекулата. На тези именно елестростатични сили, действащи притегателно между водните молекули, може да се отдаде тяхната способност да асоциират. За асоциацията на водните молекули допринасят и образуващите се водородни връзки.

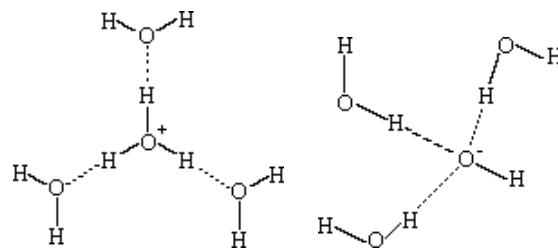
Благодарение на това, че във всяка водна молекула има по два водородни атома и по две несподелени електронни двойки при всеки кислороден атом, съществува възможност всяка една водна молекула да участва в образуването на четири водородни връзки с други съседни водни молекули. Така в кристалната структура на леда всеки кислороден атом е обкръжен от четири атома водород – два свързани ковалентно и два свързани с водородни връзки (мостове). При това се образува тетраедрична структура с необикновено рехаво (ажурна)

опаковка на молекулите. При топенето на леда обемът намалява с 8.3%, а при 4°C, когато водата има максимална плътност, обемът ѝ намалява с още 0.012%. При това част от водородните връзки се разрушават, и в течната вода в динамично равновесие се намират молекулни асоциати, съдържащи до около 100 водни молекули, представляващи осколки от структурата на леда. Отделни молекули вода могат бързо (~10<sup>-11</sup> сек) да се присъединяват към асоциата или да го напускат. В тези кластери има и нететраедрични (огънати) водородни мостове, в които водородните атоми се отклоняват от нормалното си положение във водородните връзки в тетраедричния скелет на леда. По такъв начин опаковката на водните молекули става по-плътна, което се проявява в повишаване на плътността, респ. намаляване обема на течната вода. При нагряване на водата от 0 до 4°C протича понататъшно разрушаване на тетраедричната структура на водата и нарастване на плътността ѝ. Едва при температури над 4°C този ефект се компенсира от обикновеното термично разширение, обусловено от усиленото топлинно движение на молекулите, поради което при температури над 4°C плътността на течната вода закономерно намалява. С кластерната структура се обясняват и други аномалии на течната вода, като например високите стойности на температурите на топене и кипене, топлината на изпарение, повърхностното напрежение и специфичната топлоемкост, както и влиянието на разтворените в нея вещества върху структурата ѝ. Високата температура на кипене на водата се обяснява с наличието на значителни межумолекулни сили в течно състояние, което затруднява прехода на молекулите в газова фаза. Високата температура на замръзване говори за това, че течната вода има някаква квазикристална структура, благодарение на която лесно може да премине в твърдо състояние въпреки високата кинетична енергия. С помощта на методите микровълнова спектроскопия и ЯМР е установено наличието на близък и далечен порядък в структурата на течната вода. Морган и Уорън [11] установяват, че около дадена молекула вода се формира първа хидратна сфера с радиус 2.9 Å, в която влизат 4–5 водни молекули. При радиуси около 5 и 7 Å се формира втора и трета хидратни обвивки (далечен порядък), включващи различен брой водни молекули. При температури над 30°C поради топлинното движение на водните молекули втората и третата хидратни сфери се разрушават и изчезват. Възниква логичният въпрос, как се изменя структурата на течната вода при разтварянето на различни соли и в частност на електролити? Водата, макар и в малка степен, притежава свойството самопроизволно да се йонизира, в резултат на което са налице известен брой протони (H<sup>+</sup>) и хидроксидни (OH<sup>-</sup>) йони:



Всеки един от образувалите се йони е обкръжен от полярни водни молекули, с които посредством водород-

ни връзки образува кластери от типа H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>(H<sup>+</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) и H<sub>7</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(OH<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>) и следователно горните често използвани схеми за дисоциацията на водата могат да се разглеждат като чисто символични, тъй като не отразяват действителното положение. Въпреки това обаче за удобство обикновено те се записват като H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Йоните H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> и H<sub>7</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> имат пирамидална структура – централният кислороден атом е свързан с три водни молекули посредством три силни водородни връзки, в съответствие със схемите [8,19]:



Като се има предвид предложената от Гротхус схема за шафетното движение на тези йони във водните разтвори за сметка на образуването и разрушаването на водородните връзки, следва, че хидроксониевият и хидроксидният йон не е необходимо да мигрират между молекулите на разтворителя (водата), както това става при движението на другите йони, за да се придвижат на същото разстояние. Поради това еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане, преносните числа, абсолютните скорости на движение и коефициентите на дифузия на хидроксониевите (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) и хидроксидните (OH<sup>-</sup>) йони са аномално високи спрямо останалите йони. Още поинтересно е движението на другите катиони и аниони във водните разтвори на електролитите, влиянието им върху структурата на водата и в частност върху нейния близък порядък.

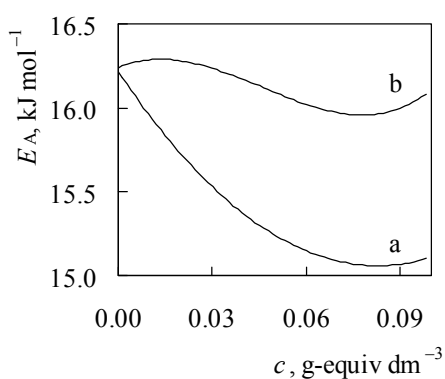
Както е известно, всеки разтвор се състои от разтворител и разтворено вещество. Обикновено разтворител се нарича онзи компонент, който в чист вид се намира в такова агрегатно състояние, в каквото се намира и в получения разтвор. Ако и двата компонента преди разтварянето се намират в еднакво агрегатно състояние, то за разтворител се приема онзи компонент, който е в относително по-голямо количество. Може да се каже, че разтворите по своята еднородност приличат на химичните съединения, а по непостоянството на състава си наподобяват механичните смеси. Следователно разтворите заемат средно място между химичните съединения и механичните смеси.

За да се получи информация за структурата на разтворите и изменението ѝ с увеличаване концентрацията на електролита, обикновено се използва линейната форма на уравнението на Арениус, третирайки специфичната електропроводност на разтвора  $\kappa$  при дадена температура като скоростна константа [109–112]:

$$\ln \kappa = \ln A - E_A^*/RT. \quad (73)$$

Ако измерванията на специфичната електропроводност се извършат с разтвори, имащи различни концентрации, и получените стойности на се представят графично като функция на концентрацията, за разтворите на киселините и техните соли се получават различни криви, представени на фигура 4.

При разтворите на киселини с повишаване на концентрацията зависимостта минава през ясно изразен минимум. Причината за това е, че при ниски концентрации протоните, съдържащи се в разтвора, поради големите стойности на преносните си числа и щафетния механизъм на движението си намаляват общата стойност на активиращата енергия на движението на йоните в разтвора. Над определена концентрация обаче анионите, които имат значително по-ниски стойности на преносните си числа и не се движат по щафетен механизъм разрушават структурата на водата, с което се ограничава и прекъсва възможността за щафетното пренасяне на протоните в разтвора. Поради това стойността на активиращата енергия на движение на йоните като цяло нараства. Минимумът в хода на кривата съответства на онази концентрация на киселината в разтвора, при която започва да доминира активиращата енергия за движение на анионите и значителното разрушаване структурата на разтворителя, поради което щафетният механизъм за придвижване на протоните е силно затруднен. Ходът на кривите за разтворите на солите е сигмоиден – отначало с нарастване на концентрацията нараства, а след това намалява, минавайки през локален минимум, след което нараства. Причината за нарастването на стойността на активиращата енергия при много ниските концентрации на солите е ограничаване възможността за движение на протоните, получени от протолизата на водата по известния щафетен механизъм, както и по-малките стойности на преносните числа на йоните на солта. С увеличаване концентрацията на разтворената сол нараства броят на собствените й йони и тяхното движение взема превес над тези на протоните и енергията за тяхното движение става доминираща. Определяща в случая е активиращата енергия на катионите и анионите на разтворената сол. Следователно природата на катионите и анионите, на които дисоциира



Фиг. 4. Зависимост на  $E_A$  от концентрацията за водни разтвори на: *a* – киселини, и *b* – соли.

солта, и състоянието на хидратната им обвивка ще влияе по определен начин върху активиращата енергия на движението им в разтвора. Над определена концентрация обаче, отговаряща на минимума в хода на кривата, стойностите на активиращата енергия започват да нарастват поради съществени изменения в структурата на разтворителя (водата) и увеличаване вискозитета на разтвора.

Тъй като размерът и зарядът на простите йони е съизмерим с този на водните молекули, може да се очаква, че структурата на водата ще претърпява значителни изменения в разтворите на електролитите. В тази връзка Франк и Еванс [11] установяват, че ентропията на системата при образуването на водни разтвори на неполярни газове намалява, което означава, че благодарение влиянието на разтворените молекули структурата на водата става по-подредена. Така например в едномоларни разтвори само малка част от водните молекули се намират на разстояние, по-голямо от два или три молекулни диаметъра от даден йон, което означава, че те ще изпитват в значителна степен неговото влияние. С повишаване на температурата това влияние, естествено, е по-слабо изразено, тъй като силите, водещи до структуриране на разтворителя, не могат повече да се конкурират с топлинното движение. Оказва се, че за всички халогенидни йони и йоните на алкалните метали (с изключение на най-малките  $F^-$  и  $Li^+$ ), изменението на ентропията говори за значително разрушаване структурата на водата. Това изменение е най-голямо при най-големите по размер йони. Това означава, че след първия слой молекули вода, обкръжаващи дадения йон, съществува област, в която структурата на водата е нарушена. Това нарушение зависи от това как се разполага първият слой водни молекули около йона. Така например неподелените електронни двойки от водните молекули в първия слой се ориентират към положително заредения катион, при което те могат да образуват само две водородни връзки с други водни молекули. По този начин не могат да се образуват нормалните за водата тетраедрични структури. За многовалентните едноатомни йони като  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  намалението на ентропията е много по-голямо, като част от този ефект се разпростира и върху следващия след първия слой молекули вода. Следователно може да се твърди, че в разреждени водни разтвори влиянието на отделните йони се разпростира и върху обкръжаващите го молекули вода. Енергията на взаимодействие на всички едноатомни йони с дадена молекула вода от първия слой е значително по-голяма от топлинната енергия. Енергията на взаимодействие с водните молекули от втория слой е значително по-малка от тази за първия слой и е сравнима с топлинната енергия само за многовалентните едноатомни йони с малки размери като  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и др.

Допълнителни сведения за влиянието на йоните върху структурата на разтворителя се получават въз основа на провеждане на изследвания с ядрено-магнитен резонанс, измервайки скоростта на спин-решетъчната релаксация на ядрата на водорода (деутерия) в разтвори на соли в

$\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$  [11,113]. Протоните от водната молекула са магнитно екранирани от електронния облак и всяко влияние, което деформира електронния облак, води до изменение в ядрено-магнитния резонанс. На тази база е установено, че някои йони водят до положително, а други – до отрицателно отместване на ядрено-магнитния резонанс. Към първата група спадат дву- и особено тривалентните йони, независимо от положителния или отрицателния заряд на многовалентния йон, които предизвикват увеличаване структурната подреденост на водните молекули, хидратиращи йона. Обратно – отрицателното отместване е указание за нарушаване подредеността в структурата на водните молекули, хидратиращи дадения йон, каквито се наблюдават при йоните с по-големи размери. Количествена характеристика на тези ефекти е стойността на параметъра  $V^{\pm}$  [113], чиято зависимост от радиуса и заряда на йоните е представена на фиг. 5.

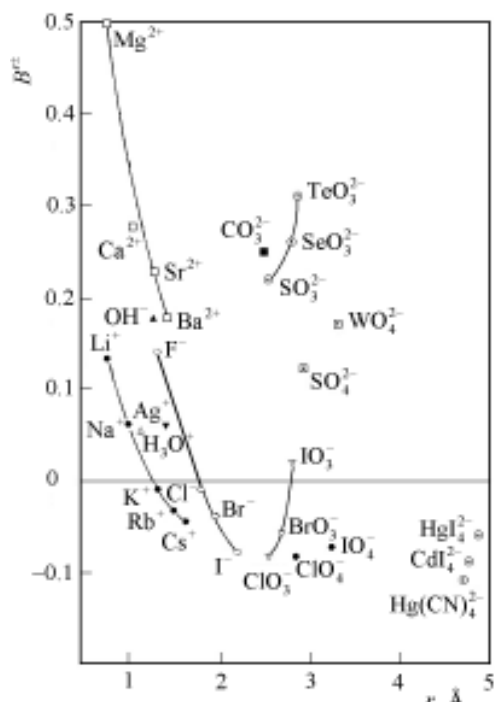
От фиг. 5 се вижда, че с увеличаване радиуса на йоните на алкалните и алкалоземните метали, както и тези на йоните на халогенните елементи, стойностите на коефициента  $V^{\pm}$ , респ. положителната хидратация на йоните рязко намалява. При еднотипните оксоаниони с увеличаване на радиуса степента на положителната им хидратация нараства. Йоните, характеризирани се с големи стойности на параметъра  $V^{\pm}$  се интерпретират като структуростабилизиращи, а тези с големи отрицателни стойности – като структуродестабилизиращи йони.

В потвърждение на изказаното мнение, че намиращите се в разтвора йони са не само хидратирани, но и изменят структурата на водата в близост до йоните, е и изменението на коефициента на самодифузия на водата от

хидратната обвивка на йоните, т.е. йоните влияят върху трансляцията на водните молекули от хидратната им сфера. Оказва се, че при някои йони този коефициент има по-големи, а при други йони – по-малки стойности в сравнение с чистата вода. Изследванията показват, че при йоните с малки радиуси ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) структурата на водата в хидратната обвивка е по-подредена в сравнение с чистата вода и че те в по-малка степен изменят структурата в близко лежащите слоеве вода. Обратно, йоните с големи радиуси ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{I}^-$  и др.) в по-малка степен изменят структурата на водата в хидратната обвивка на йона, но за сметка на това в много голяма степен изменят структурата на водата в прилежащите на хидратната обвивка слоеве. Благодарение разрушаването на структурата на водата около йона вискозитетът ѝ намалява, поради което подвижността на  $\text{Cs}^+$  и  $\text{I}^-$  йони е по-голяма от тази на  $\text{Li}^+$  и  $\text{F}^-$  йони, а коефициентът на самодифузия на водата в разтворите, съдържащи  $\text{Cs}^+$  или  $\text{I}^-$  йони, е по-голям от този за разтвори, съдържащи  $\text{Li}^+$  или  $\text{F}^-$  йони. Самойлов развива своята теория за положителната и отрицателната хидратация на йоните, базирайки се на факта, че в зависимост от природата на хидратиращия йон подвижността на водните молекули от неговата хидратна обвивка може както да намалява, така и да расте [28,114–124]. В съответствие с тази теория хидратацията на йоните не се разглежда само като възможност за свързване на йона с едно или друго количество водни молекули, а като влияние на йона върху трансляцията на водните молекули от хидратната обвивка на йона. Движението на хидратираните йони в разтвора се съпровожда с непрекъснат обмен на обкръжаващите ги молекули вода. Различните по природа йони се характеризират с различна активизираща енергия за трансляцията на водните молекули от хидратната обвивка на йона от едно квазиравновесно положение в друго [125–131]. В първо приближение привидната активизираща енергия на електропроводността на йоните във вода може да се представи като сума от активизиращата енергия, определяща се от вискозитета на водата и допълнителния член, отчитащ различията между водните молекули в хидратната обвивка на йоните и в чистата вода, който се свързва с ефектите на разкъсване на връзките в обкръжението и образуването на подходящи вакантни „дупки“ за преместването на йона. За оценка за подвижността на водните молекули от хидратната обвивка на йона може да се използва стойността на изменението на активизиращата енергия, необходима за придвижването на водна молекула от хидратната обвивка на йона и тази за движението на водната молекула в чистата вода. По този начин характерът на хидратацията на йона се определя от стойността и знака на величината, давана с израза [114–119]:

$$\Delta E_{\text{tr}}^{\circ} = E_{\lambda}^{\circ} - E_{\eta}^{\circ} \quad (74)$$

Пресмятането на  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$  може да бъде проведено на базата на температурната зависимост на еквивалентната



Фиг. 5. Зависимост на стойностите на параметъра  $V^{\pm}$  от радиуса на йоните при  $25^{\circ}\text{C}$  [113].

електропроводност на йоните при безкрайно разреждане  $\lambda_{\pm}^{\circ}$  и вискозитета на разтвора  $\eta^{\circ}$ . В тази връзка опростената кинетична теория дава следното уравнение за температурната зависимост на вискозитета:

$$\eta^{\circ} = A \exp(E_{\eta}^{\circ}/RT), \quad (75)$$

а за еквивалентната електропроводност на йоните при безкрайно разреждане е валидно уравнението:

$$\lambda_{\pm}^{\circ} = A' \exp(-E_{\lambda}^{\circ}/RT). \quad (76)$$

Имайки предвид уравнения (75) и (76), може да се запише:

$$\lambda_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ} = AA' \exp(-\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}/RT), \quad (77)$$

където  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$  представлява разликата в стойностите на активиращата енергия на „скоковете“ на водните молекули от хидратната обвивка на йоните в разтвора и в чистата вода (уравнение 74). Горното уравнение е коректно за системите йон – разтворител, за които е валидно правилото на Валден–Писаржевски. В съответствие с теорията на Самойлов може да има както положителни, така и отрицателни стойности. При отрицателна стойност на  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$  е прието йоните да се наричат отрицателно хидратирани, а когато е положителна – положително хидратирани. За последните е характерно, че подвижността на водните молекули в близост до йона е по-малка в сравнение с чистата вода. Тъй като абсолютната скорост на движение на йоните в разтвора  $u_{\pm}^{\circ}$  е право пропорционална на еквивалентната електропроводност на йоните при безкрайно разреждане, вместо  $\lambda_{\pm}^{\circ}$  в уравнение (74) може да се постави  $u_{\pm}^{\circ}$ . Тогава стойността на  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$  за дадения йон може да се изчисли в съответствие със следното уравнение:

$$u_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ} = AA' \exp(-\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}/RT). \quad (78)$$

Логаритмувайки горното уравнение, се получава:

$$\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ}) = \ln AA' - \Delta E_{\text{tr}}^{\circ}/RT. \quad (79)$$

Тази зависимост обикновено се описва с полиноми от втора степен от вида [89,90]:

$$\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ}) = a + b/T + c/T^2. \quad (80)$$

Диференцирайки уравнения (79) и (80) спрямо  $T$ , се получава:

$$d[\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ})]/d(1/T) = -\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}/R = b + 2c/T, \quad (81)$$

откъдето следва, че

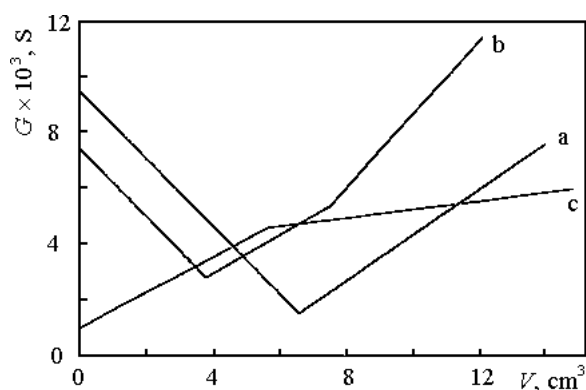
$$\Delta E_{\text{tr}}^{\circ} = -R[\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta^{\circ})]/d(1/T) = -R(b + 2c/T). \quad (82)$$

Стойностите на изменението на енергията на трансляцията  $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$  на водните молекули от хидратната обвивка на различните по природа йони могат да се съпоставят и да се проследи температурната им зависимост, въз основа на което да се направят съответните изводи за стабилизиращото или дестабилизиращото им действие върху структурата на разтворителя.

### Използване на контактната кондуктометрия за решаване на приложни задачи

Контактната кондуктометрия е инструментален метод за анализ, който се базира на измерване измененията на електропроводността на разтворите, настъпили по различни причини. Той е един от универсалните и съвършени методи за изследване физикохимичните характеристики на разтворите на електролитите. Използва се за определяне електропроводността на разтворите на електролити, коефициентите на дифузия на йоните, определяне степента на дисоциация и дисоциационната константа на слаби електролити, разтворимостта и производението на разтворимост на малко разтворими вещества, изучаване равновесието в разтворите и кинетиката на адсорбция, комплексообразуване и химични реакции, както и за титриметрични анализи. Наред с широкото му използване в лабораторната практика той се използва и в промишлеността за непрекъснат контрол и регулиране на производствени процеси, свързани с използването на разтвори на електролити [30–36, 132–135].

Кондуктометричното титруване се базира на измерването на електропроводността на анализирания разтвор по време на определението. В зависимост от природата на йоните на разтвора и титранта електропроводността на разтвора се изменя линейно до момента на достигането на еквивалентния пункт. След прибавяне на излишък от титранта електропроводността на разтвора също се изменя линейно, но с друг наклон поради разликата в подвижностите на йоните. Минималната концентрация на определяния чрез титруване разтвор е около  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , а относителната грешка на определението при прецизно термостатиране е под 1%. Основното достоинство на метода е възможността да се титруват силно разреждени, оцветени и мътни разтвори, тъй като за определянето на еквивалентния пункт не е необходимо използването на индикатори. Освен това не е необходимо да се определя директно еквивалентният пункт, дори не е необходимо да се правят измервания в близост до него. Достатъчно е да се определят няколко точки преди и след еквивалентния пункт и чрез екстраполация на съответните линейни участъци от пресечната им точка да се определи еквивалентният обем на титранта. За титруването могат да се използват реакции на неутрализация, утаяване, комплексообразуване и окислително-редукционни реакции, в резултат на които се променя значително електропроводността на разтвора. На фигура 6 са представени няколко кондуктометрични титрувални криви [36].



Фиг. 6. Кондуктометрични титрувални криви на: *a* –  $\text{HNO}_3$  с  $\text{NaOH}$ ; *b* –  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  с  $\text{NaOH}$ , и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

При титруването на силна киселина със силна основа (крива *a*) с прибавянето на титранта електропроводността на разтвора линейно намалява поради изчерпването на силно подвижните  $\text{H}^+$  йони за сметка на образуването на вода и въвеждането на по-слабо подвижните  $\text{Na}^+$  катиони. В точката на еквивалентния пункт електропроводността на разтвора е минимална, тъй като отговаря на пълното изчерпване на  $\text{H}^+$  йони от разтвора. След това електропроводността на титрувания разтвор линейно нараства поради въвеждането на излишък спрямо необходимото стехиометрично количество от силно подвижните  $\text{OH}^-$  йони. Наклонът на втората права е по-малък от този на първата, тъй като подвижността на  $\text{OH}^-$  йони е по-малка от тази на  $\text{H}^+$  йони. За да се избегне прекомерното разреждане на титрувания разтвор, е необходимо концентрацията на използвания титрант да бъде на един порядък по-висока.

Във втория случай (фиг. 6, крива *b*) в хода на титрувалната крива се наблюдават три линейни участъка, от които се определят два еквивалентни пункта. Първият съответства на изразходването на  $\text{H}^+$  йони, получени по първата степен на дисоциация на слабата  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  киселина, а вторият – на пълното й неутрализиране. Естествено, обемът на титранта, отчетен от втория еквивалентен пункт, е два пъти по-голям от този, отчетен при първия еквивалентен пункт. За увеличаване точността на определението се използва онзи еквивалентен пункт, при който правите се пресичат под по-малък ъгъл. Отново наклонът на първата права е по-голям от този на третата права поради казаните по-горе причини. Наклонът на втората права за разлика от първата е положителен, въпреки че и в двата случая става изчерпване на силно подвижните  $\text{H}^+$  йони. Обяснението на този факт се заключава в това, че подвижността на  $\text{HSeO}_3^-$  е по-малка от тази на  $\text{SeO}_3^{2-}$  аниони. Тъй като ъгълът между първата и втората права е значително по-малък от този между втората и третата права, по-точни резултати от аналитичното определение се получават при използването на обема, отчетен от първия еквивалентен пункт.

В третия случай (фиг. 6, крива *c*) протича утаечна реакция с образуването на малко разтворимия  $\text{PbSeO}_3$ .

Електропроводността на разтвора и при двата клона на титрувалната крива нараства, тъй като отначало се изчерпват по-слабо подвижните  $\text{SeO}_3^{2-}$ , чието място се заема от по-подвижните  $\text{NO}_3^-$  аниони. След достигане на еквивалентния пункт електропроводността на разтвора нараства по-слабо, тъй като се въвежда излишък от трудно подвижните  $\text{Pb}^{2+}$  катиони. От съпоставката на последните две титрувални криви може да се направи изводът, че за определянето на  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  по-подходящ като титрант е  $\text{NaOH}$ , тъй като ъгълът, заключен между линейните участъци, е по-малък, в резултат на което местоположението на еквивалентния обем се определя по-точно.

С помощта на контактната кондуктометрия лесно може да бъде определена разтворимостта и производението на разтворимост на малко разтворимите съединения, използвайки връзката между специфичната и еквивалентната електропроводност на разтворите (уравнение 5). Въз основа на измерената специфична електропроводност на наситения разтвор на трудно разтворимата сол при дадена температура може да се изчисли нейната концентрация в съответствие с израза [2,5–7,29–35]:

$$c = 1000\kappa/\Lambda, \quad (83)$$

а следователно и разтворимостта и производението й на разтворимост при съответната температура. Тъй като в наситения разтвор на малко разтворимата сол концентрацията на йоните е много малка, следва, че еквивалентната електропроводност на йоните  $\lambda^\pm$  може да се приравни на еквивалентната им електропроводност при безкрайно разреждане  $\lambda_0^\pm$ . Предвид малката специфична електропроводност на наситения разтвор на малко разтворимото съединение, за да се увеличи точността на определението, е необходимо да се направи корекция със собствената специфична електропроводност  $\kappa_0$  на използваната за целта бидестилирана вода. Тогава концентрацията на йоните ще бъде:

$$c = 1000(\kappa - \kappa_0)/(\lambda_0^+ + \lambda_0^-). \quad (84)$$

Ако  $c$  е концентрацията на 1–1 електролита, производението му на разтворимост  $L_p$  ще бъде:

$$L_p = c^2. \quad (85)$$

В таблица 10 за съпоставка са приведени стойностите на производението на разтворимост на някои соли във вода при  $25^\circ\text{C}$  [18,19].

Съпоставяйки стойностите на производението на разтворимост на еднотипни електролити (бинерни, терниерни или квартернерни) от един и същи период или група на Периодичната система, се установява наличието на две тенденции в зависимост от радиуса на йоните им. Така например при хидроксидите на елементите от ПА и ПБ група е налице ясно изразена тенденция на увеличаване производението на разтворимост с увеличаване ра-

Таблица 10. Стойностите на произведението на разтворимост  $L_p$  на някои соли във вода при 25°C [18,19]

$\text{Be}(\text{OH})_2$ $6.3 \times 10^{-22} \text{ M}^{3a}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ $1.26 \times 10^{-11} \text{ M}^3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $7.9 \times 10^{-6} \text{ M}^3$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ $3.2 \times 10^{-4} \text{ M}^3$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}^3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ $7.1 \times 10^{-18} \text{ M}^3$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ $2.3 \times 10^{-14} \text{ M}^3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $2.0 \times 10^{-33} \text{ M}^4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ $3.98 \times 10^{-38} \text{ M}^4$
$\text{MgCO}_3$ $1.1 \times 10^{-5} \text{ M}^2$	$\text{CaCO}_3$ $5.01 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{SrCO}_3$ $3.16 \times 10^{-10} \text{ M}^2$	$\text{BaCO}_3$ $3.16 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ $8.1 \times 10^{-12} \text{ M}^2$	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$ $8.9 \times 10^{-17} \text{ M}^3$	$\text{NiCO}_3$ $6.6 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{ZnCO}_3$ $1.4 \times 10^{-11} \text{ M}^2$	$\text{CdCO}_3$ $2.51 \times 10^{-14} \text{ M}^2$
$\text{MgC}_2\text{O}_4$ $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$ $4.0 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{SrC}_2\text{O}_4$ $1.6 \times 10^{-7} \text{ M}^2$	$\text{BaC}_2\text{O}_4$ $2.3 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$ $2.8 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{CdC}_2\text{O}_4$ $9.0 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{CoC}_2\text{O}_4$ $6.0 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{CuC}_2\text{O}_4$ $2.3 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{PbC}_2\text{O}_4$ $4.8 \times 10^{-10} \text{ M}^2$
$\text{CuCl}$ $1.21 \times 10^{-6} \text{ M}^2$	$\text{CuBr}$ $5.21 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{CuI}$ $1.1 \times 10^{-12} \text{ M}^2$	$\text{AgCl}$ $1.1 \times 10^{-10} \text{ M}^2$	$\text{AgBr}$ $5.2 \times 10^{-13} \text{ M}^2$	$\text{AgI}$ $8.3 \times 10^{-17} \text{ M}^2$	$\text{AgBrO}_3$ $5.2 \times 10^{-5} \text{ M}^2$	$\text{AgIO}_3$ $3.0 \times 10^{-8} \text{ M}^2$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ $1.1 \times 10^{-12} \text{ M}^3$
$\text{MnS}$ $1.1 \times 10^{-15} \text{ M}^2$	$\text{CoS}$ $1 \times 10^{-24} \text{ M}^2$	$\text{NiS}$ $1.0 \times 10^{-24} \text{ M}^2$	$\text{CuS}$ $1.8 \times 10^{-41} \text{ M}^2$	$\text{ZnS}$ $1.0 \times 10^{-25} \text{ M}^2$	$\text{Ag}_2\text{S}$ $1.0 \times 10^{-49} \text{ M}^3$	$\text{CdS}$ $1.0 \times 10^{-27} \text{ M}^2$	$\text{HgS}$ $1.0 \times 10^{-52} \text{ M}^2$	$\text{PbS}$ $1.0 \times 10^{-28} \text{ M}^2$

<sup>a</sup> Със символа  $\text{M}^n$  е обозначена дименсията на произведението на разтворимост  $L_p$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ )<sup>n</sup>

диуса на катионите. Същата тенденция се наблюдава при сулфидите на елементите от един и същи период. Обратно, с увеличаване радиуса на халогенидния анион произведението на разтворимост на съответния халогенид закономерно намалява. Тези закономерности добре се обясняват с емпиричните редове на нуклеофилност и електрофилност на йоните на Пиърсон [19,136] и обобщената пертурбационна теория на Клопман и Хъдсон [137,138]. В зависимост от деформируемостта на електронните орбитали на йоните Пиърсон ги класифицира като твърди, междинни и меки (таблица 11).

Йоните с малки радиуси и слабо деформируема електронна структура се отнасят като твърди, а тези с големи радиуси и силна поляризуемост на електронната си структура – като меки. В съответствие с теорията на Клопман и Хъдсон здрави химични връзки се реализират с участието на твърди донори с твърди акцептори на електронна плътност, когато образуващата се връзка е по-скоро йонна, отколкото ковалентна, и при взаимодей-

ствието на меки донори с меки акцептори на електронна плътност, когато образуващата се връзка е по-скоро ковалентна отколкото йонна. В светлината на тази теория  $\text{OH}^-$  йон, бидейки твърд донор на електронна плътност, ще образува здрава химична връзка с твърдите катиони, каквито са катионите с малки радиуси ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др.). По аналогичен начин  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{I}^-$  анион, имащи отнасянията на меки донори на електронна плътност (лесно поляризуема електронна структура), ще образува поздравни връзки с меките катиони, каквито са катионите с големи радиуси ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др.). Поради това, че при образуването на тези съединения се получават здрави химични връзки между йоните, произведението им на разтворимост се характеризира с много ниски стойности и обратно.

Ако се проведат определения на произведението на разтворимост на дадено малко разтворимо съединение при няколко температури, могат да се изведат емпирични уравнения, описващи температурната зависимост на

Таблица 11. Електронни характеристики на някои йони във вода [138]

Йон	Йонизационен потенциал, eV	Електронен афинитет, eV	Орбитална енергия, eV	$r_{\text{ion}} + 0.82$ Å	Десолватираща енергия, eV	Разлика в енергиите, $\Delta E$ , eV	Характер на йона
$\text{Al}^{3+}$	28.44	18.82	26.04	1.33	32.05	6.01	твърд
$\text{Be}^{2+}$	18.21	9.32	15.98	1.17	19.73	3.75	
$\text{Mg}^{2+}$	15.03	7.64	13.18	1.48	15.60	2.42	
$\text{Ga}^{3+}$	30.70	20.51	28.15	1.44	29.60	1.45	
$\text{Ca}^{2+}$	11.87	6.11	10.43	1.81	12.76	2.33	
$\text{Sr}^{2+}$	11.03	5.69	9.69	1.94	11.90	2.21	междинен
$\text{Ba}^{2+}$	10.00	5.21	8.80	2.16	10.69	1.89	
$\text{Li}^+$	5.39	0.82	4.25	1.50	4.74	0.49	
$\text{H}^-$	13.60	0.75	10.38	–	10.80	0.42	
$\text{Na}^+$	5.14	0.47	3.97	1.79	3.97	0.00	
$\text{Cu}^{2+}$	17.57	9.05	15.44	1.54	14.99	– 0.55	
$\text{Zn}^{2+}$	17.96	9.39	15.82	1.56	14.80	– 1.02	мек
$\text{Cd}^{2+}$	16.90	8.99	14.93	1.79	12.89	– 2.04	
$\text{Ag}^+$	7.57	2.20	6.23	2.08	3.41	– 2.82	
$\text{Tl}^{3+}$	29.30	20.42	27.45	1.77	24.08	– 3.37	
$\text{Au}^+$	9.22	2.70	7.59	2.19	3.24	– 4.35	
$\text{Hg}^{2+}$	18.75	10.43	16.67	1.92	12.03	– 4.64	
$\text{F}^-$	17.42	3.48	6.96	1.36	5.22	– 12.18	твърд
$\text{OH}^-$	13.10	2.80	5.38	1.40	5.07	– 10.45	
$\text{Cl}^-$	13.01	3.69	6.02	1.81	3.92	– 9.94	
$\text{Br}^-$	11.84	3.49	5.58	1.95	3.64	– 9.22	мек
$\text{I}^-$	10.45	3.21	5.02	2.16	3.29	– 8.71	
$\text{H}^-$	13.60	0.75	3.96	2.08	3.41	– 7.37	



всички термодинамични параметри, характеризиращи електролитната дисоциация на трудно разтворимото съединение.

През последните години особено актуални са изследванията на електролити в неводни разтвори с използването на разтворители с различни стойности на диелектричната проникваемост (диоксан, ацетонитрил, диметилформамид, етанол и др.) [139–143], смесени разтворители (диоксан–вода, етанол–вода и др.) [144–151] или в тежка вода ( $D_2O$ ) [152–156]. Във всички случаи обаче използваният математичен апарат и интерпретацията на получените резултати са същите като описаните в настоящата работа.

### Заклучение

В заключение може да се каже, че познаването на структурата и особеностите на разтворите на електролитите, както и владеенето на определен математичен апарат, е особено полезно не само при решаването на научноизследователски, но и при решаването на различни приложни задачи в областта на аналитичната химия, фармацевтичните, електрохимичните и хидрометалургичните производства, усъвършенстването и създаването на нови електрохимични източници на ток и разработването на алтернативни източници на енергия, базиращи се на електролизата на тежката вода, съдържаща различни електролити.

### Литература

1. Э. А. Мелвин-Хюз, Физическая химия, т. 2, Иностранная литература, Москва, 1962.
2. Р. Брдичка, Физикохимия, Техника, София, 1965.
3. Б. Н. Загорчев, Аналитична химия, Техника, София, 1967.
4. Ya. Gerasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, Physical Chemistry, Vol. 2, Mir, Moscow, 1974.
5. В. А. Киреев, Курс физической химии, Химия, Москва, 1975.
6. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Высшая школа, Москва, 1975.
7. У. Ф. Пиккеринг, Современная аналитическая химия, Химия, Москва, 1977.
8. П. Бончев, Увод в аналитичната химия, Наука и изкуство, София, 1985.
9. Е. Соколова, Физикохимия, т. 1, София, Наука и изкуство, 1990.
10. Дж. Бокрис, Новые проблемы современной электрохимии, Иностранная литература, Москва, 1962.
11. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Иностранная литература, Москва, 1963.
12. В. В. Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, Химия, Ленинград, 1974.
13. Т. Эрдей-Груз, Явления переноса в водных растворах, Мир, Москва, 1976.
14. Н. А. Измайлов., Электрохимия растворов, Химия, Москва, 1976.
15. Г. И. Баталин, Расчеты по физической химии, Наукова думка, Киев, 1977.
16. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Основы теоретической электрохимии, Высшая школа, Москва, 1978.
17. К. В. Топчиева, Н. В. Федорович, Физическая химия в вопросах и ответов, Изд. МГУ, Москва, 1981.
18. Л. Мейтис, Введение в курс химического равновесия и кинетики, Мир, Москва, 1984.
19. Г. Блументаль, З. Энгельс, И. Фиц, Анаорганикум, т. 1, Мир, Москва, 1984.
20. В. С. Багоцкий, Основы электрохимии, Химия, Москва, 1988.
21. S. B. Brummer, G. J. Hills, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1816; 1823.
22. J. Barthel, Angew. Chem. 80 (1968) 253.
23. G. Engel, H. G. Hertz, Berichte Bunsen. Phys. Chem. 72 (1968) 808.
24. Б. П. Артаманов, М. С. Грилихес, ЖФХ 44 (1970) 306.
25. R. M. Fuoss, R. M. Jarret, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3167.
26. А. А. Иванов, Изв. ВУЗ, хим. хим. технол. 32 (1989) 3.
27. Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, Успехи химии 61 (1992) 1748.
28. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, Москва, 1957.
29. Г. В. Юинг, Инструментальные методы химического анализа, Химия, Москва, 1963.
30. П. Крешков, Основы аналитической химии, т. 2, Химия, Москва, 1965.
31. Г. Шарло, Методы аналитической химии, т. 1, Химия, Москва, 1969.
32. Т. Худякова, А. Крешков, Кондуктометрический метод анализа, Высшая школа, Москва, 1975.
33. Б. А. Лопатин, Теоретические основы электрохимических методов анализа, Высшая школа, Москва, 1975.
34. Э. Егер, А. Залкинд, Методы измерения в электрохимии, т. 2, Мир, Москва, 1977.
35. М. Грилихес, Б. Филановский, Контактная кондуктометрия, Химия, Ленинград, 1980.
36. Л. Влаев, И. Кулев, Г. Господинов, Осми симпозиум „Екология’99“, Сборник доклади, Ред. И. Генов, Бургас, 4–6 юни 1999, стр. 172.
37. L. T. Vlaev, M. P. Tavlieva, Bulg. Chem. Commun. 34 (2002) 330.
38. L. T. Vlaev, S. D. Genieva, M. P. Tavlieva, J. Struct. Chem. 44 (2003) 995.
39. L. T. Vlaev, S. D. Genieva, E. Popova, Bulg. Chem. Ind. 74 (2003) 45.
40. L. T. Vlaev, S. D. Genieva, Russ. J. Phys. Chem. 77 (2003) 1962.
41. Л. Влаев, С. Гениева, Журн. структ. хим. 45 (2004) 855.
42. S. Genieva, L. Vlaev, Russ. J. Phys. Chem. 78 (2004) 753.
43. L. Vlaev, V. Georgieva, Russ. J. Electrochem. 40 (2004) 674.
44. L. Vlaev, S. Genieva, Russ. J. Phys. Chem. 78 (2004) 23.
45. Л. Влаев, С. Гениева, Журн. структ. хим. 45 (2004) 870.
46. Л. Влаев, М. Николова, Г. Господинов, Журн. структ. хим. 46 (2005) 655.
47. L. Vlaev, V. Georgieva, J. Sol. Chem. 34 (2005) 961.
48. S. D. Genieva, D. T. Zvezdova, D. I. Aleksiev, L. T. Vlaev, Oxidation Commun. 29 (2006) 216.
49. L. T. Vlaev, M. P. Tavlieva, J. Sol. Chem. (in press).
50. L. T. Vlaev, M. P. Tavlieva, J. Sol. Chem. (in press).
51. В. Барабанов, В. Центовский, В. Центовская, Электрохимия 10 (1974) 432.
52. И. Г. Виноградова, В. Г. Крупник, В. И. Лобов, ЖФХ 52 (1978) 656.
53. В. Сагуленко, М. Галимжанова, О. Донскова, Электрохимия 33 (1997) 653; 659.
54. C. Th. Kawassiadis, G. E. Manonssakis, J. A. Tossidis, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 401.
55. А. М. Шкодин, Т. И. Курова, И. Н. Вюнник, Укр. хим. журн. 41 (1975) 795.
56. A. Vesala, V. Koskinen, Finn. Chem. Lett. (1975) 145.
57. А. М. Шкодин, И. Н. Вюнник, В. И. Булавин, ЖФХ 56 (1982) 1622.

58. H. A. Shehata, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 3401.
59. Л. Э. Шмуклер, Л. П. Сафонова, Б. К. Пацацкая, Д. В. Сахаров, *ЖФХ* 71 (1997) 1795.
60. В. С. Сагуленко, Е. М. Шварц, В. Г. Калачева, *Изв. АН Латв. ССР* (6), (1983) 701.
61. Ю. А. Карапетян, В. Н. Эйчис, Д. В. Кундиренко, *Укр. хим. журн.* 54 (1988) 1278.
62. Ю. А. Карапетян, В. Н. Эйчис, *Укр. хим. журн.* 55 (1989) 702.
63. R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 668.
64. R. M. Fuoss, L. Onsager, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 1339.
65. R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3163; 5059.
66. R. M. Fuoss, F. Accascina, *Electrolite conductance*, New York, Interscience Publ. Inc., 1959.
67. F. Accascina, A. D'Aprano, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1058.
68. R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2659.
69. D. S. Berum, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5585.
70. R. Kunze, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 911; 914.
71. A. D'Aprano, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1704.
72. J. C. Justice, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1707.
73. J. F. Skinner, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 1882.
74. C. Treiner, J. C. Justice, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3886.
75. R. M. Fuoss, L. Onsager, J. F. Skinner, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2581.
76. K. L. Hsia, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3055.
77. Y. C. Chiu, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4123.
78. A. D'Aprano, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 400.
79. I. D. McKenzie, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1501.
80. C. F. Mattina, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1604.
81. M. S. Chen, L. Onsager, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2017.
82. R. M. Fuoss, R. M. Jarret, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3167.
83. E. Pitts, V. E. Tabor, J. Daly, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 66 (1970) 693.
84. H. Falkenhagen, D. Kremp, *Z. Physik. Chem.* 230 (1965) 85.
85. D. G. Leasit, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 80 (1984) 3041.
86. Л. Сафонова, Л. Колкер, В. Катков, Г. Крестов, *ЖФХ* 61 (1987) 2929.
87. Ю. М. Кесслер, А. Л. Зайцев, *Сольвофобные эффекты*, Химия, Ленинград, 1989.
88. В. А. Шапошник, *Электрохимия* 30 (1994) 638.
89. К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова, *ЖФХ* 68 (1994) 642.
90. К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова, *ЖФХ* 69 (1995) 1584.
91. Л. Сафонова, Л. Колкер, В. Катков, Г. Крестов, *ЖФХ* 61 (1987) 2929.
92. D. S. Gill, *Electrochem. Acta* 22 (1977) 491.
93. D. S. Gill, *Electrochem. Acta* 24 (1979) 701.
94. E. R. Nightingale, *P. Phys. Chem.* 6391959) 1381.
95. Ю. Я. Фиалков, В. Ю. Горбачев, В. Л. Чумак, *ЖФХ* 71 (1997) 1415.
96. H. S. Harned, V. B. Owen, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold Publ. Comp., New York, 1943.
97. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград, 1975.
98. S. V. Brummer, G. J. Hill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 57 (1961) 1816; 1823.
99. Б. П. Артамонов, М. С. Грилихес, *ЖФХ* 44 (1970) 306.
100. А. Н. Житомирский, В. Н. Эйчис, *Укр. хим. журн.* 41 (1975) 237.
101. А. Н. Житомирский, В. Н. Эйчис, Р. В. Климова, *Укр. хим. журн.* 41 (1975) 346.
102. А. Н. Житомирский, *Укр. хим. журн.* 45 (1979) 973.
103. А. Н. Житомирский, А. А. Квитка, Ю. Я. Фиалков, В. Н. Эйчис, *Изв. ВУЗ СССР, сер. Хим. и хим. технол.* 23 (1980) 1096.
104. Ю. Я. Фиалков В. Чумак, А. Квитка, В. Ковальская, *Журн. физ. хим.* 54 (1980) 1829.
105. М. С. Грилихес, Б. К. Филановский, С. Л. Майофис, *ЖФХ* 55 (1981) 1292.
106. А. Н. Житомирский, *ЖФХ* 46 (1982) 2217.
107. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, *Изв. ВУЗ СССР, сер. Хим. хим. технол.* 26 (1983) 1068.
108. А. Н. Житомирский, *ЖФХ* 61 (1987) 1748.
109. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакции*, Иностран. литература, Москва, 1948.
110. Б. С. Смоляков, Г. А. Веселова, *Электрохимия* 11 (1975) 700.
111. А. А. Иванов, *Изв. ВУЗ СССР, сер. Хим. хим. технол.* 32 (1989) 3.
112. О. Я. Самойлов, Х. Уздайра, П. С. Ястремский, *Журн. структ. хим.* 19 (1978) 817.
113. G. Engel, H. G. Hertz, *Berichte Bunsen. Phys. Chem.* 72 (1968) 808.
114. О. Я. Самойлов, Носова Т. А., *Журн. структур. хим.* 6 (1965) 798.
115. В. В. Гончаров, И. И. Романова, О. Я. Самойлов, В. И. Яшкичев, *Журн. структ. хим.* 8 (1967) 613.
116. О. Я. Самойлов, Г. Г. Маленков, *Журн. структ. хим.* 8 (1967) 618.
117. Н. С. Мальцева, П. У. Ояри, О. Я. Самойлов, *Журн. структ. хим.* 12 (1971) 910.
118. О. Я. Самойлов, П. Ястремский, А. Тарасов, *Журн. структ. хим.* 14 (1973) 600.
119. О. Я. Самойлов, Ю. В. Ергин, Л. И. Кострова, *Журн. структ. хим.* 17 (1976) 734.
120. О. Я. Самойлов, Х. Уздайра, П. С. Ястремский, *Журн. структ. хим.* 19 (1978) 814.
121. М. Н. Родникова, Т. Носова, В. Маркова, К. Дудникова, *Докл. РАН* 327 (1992) 96.
122. М. Н. Родникова, С. А. Засыпки, Г. Г. Маленков, *Докл. РАН* 324 (1992) 368.
123. С. А. Засыпкин, М. Н. Родникова, *ЖФХ* 67 (1993) 323.
124. М. Н. Родникова, *ЖФХ* 67 (1993) 275.
125. Г. А. Крестов, *Изв. вузов. Хим. хим. технол.* (5), (1965) 734.
126. Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, *Журн. структ. хим.* 8 (1967) 822.
127. Ю. М. Кесслер, *Журн. структ. хим.* 8 (1967) 827.
128. Ю. В. Гуриков, *Журн. структ. хим.* 9 (1968) 599.
129. В. И. Яшкичев, *Журн. структ. хим.* 10 (1969) 780.
130. В. С. Гончаров, П. С. Ястремский, А. К. Лященко, *ЖФХ* 55 (1981) 1020.
131. А. К. Лященко, А. С. Лилеев, *ЖФХ* 62 (1988) 1534.
132. G. S. Deshmukh, O. P. Asthana, P. A. Rajan, *Indian J. Chem.* 1 (1961) 161.
133. Г. Б. Пасовская, *Изв. ВУЗ, Хим. хим. технол.* 8 (1968) 345.
134. И. Г. Луканец, В. П. Бурyleв, Н. Г. Кулиш, Л. Ю. Забенко, *Изв. ВУЗ, Хим. хим. технол.* 23 (1980) 1363.
135. M. Sarkar, *Analyst* 116 (1991) 537.
136. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
137. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 223.
138. G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley, New York, 1974.
139. L. S. Rodionova, V. K. Filanovskii, M. L. Petrov, *Russ. J. General Chem.* 71 (2001) 85.
140. A. D. Das, B. Das, D. K. Hazra, *J. Sol. Chem.* 32 (2003) 77.
141. L. M. Pinheiro, A. R. Caledo, J. Reis, C. A. Viana, *J. Sol. Chem.* 32 (2003) 41.
142. C. Sandoval, M. S. Rezende, F. G. Nilo, *J. Sol. Chem.* 32 (2003) 781.
143. K. Nasirzadeh, N. Papaiconoumu, R. Neueder, *J. Sol. Chem.* 33 (2004) 227.
144. H. Doe, H. Ohe, H. Matoba, A. Ichimura, T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 63 (1990) 2785.

145. M. S. Cho, H. R. Park, S. K. Rhee, J. Korean Chem. Soc. 35 (1991) 196.  
146. E. Hawlicka, R. Grabowski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) 757.  
147. M. Roses, M. J. Bonet, E. Bosch, Anal. Chim. Acta 333 (1996) 241.  
148. M. F. Bakr, A. A. Mohamed, J. Chin. Chem. Soc. 46 (1999) 899.  
149. Y. Wu, M. Tabata, J. Sol. Chem. 33 (2004) 777.  
150. A. S. Orabi, J. Sol. Chem. 34 (2005) 95.  
151. A. Wahab, S. Mahiuddin, J. Sol. Chem. 34 (2005) 537.  
152. О. Я. Самойлов, И. Б. Рабинович, З. В. Волохова, А. Ф. Борина, Журн. структ. хим. 11 (1970) 207.  
153. T. L. Broadwater, T. J. Murphy, D. F. Evans, J. Phys. Chem. 80 (1976) 753.  
154. E. Baumann, J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1980) 237.  
155. G. E. Walrafen, G. Pugh, J. Sol. Chem. 33 (2004) 81.  
156. W. Marczak, M. Spurek, J. Sol. Chem. 33 (2004) 99.

## Electrolyte solutions – structure, properties, mathematical apparatus and results

L. T. Vlaev

*Department of Physical Chemistry,  
A. Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria  
Fax: +359-56-686141, e-mail: vlaev@btu.bg*

### Astract

The present review describes the mathematical apparatus used to calculate general parameters that characterise electrotransport

behaviour of ions in solutions. On this basis, values of some parameters featuring common inorganic ions have been estimated. The structure of the solutions and the influence of different ions on the structure of the solvents are interpreted in the light of Samoylov's theory of positive and negative hydration of ions. By using the empirical electrophilic and nucleophilic orders of ions of Pearson and Klopman's generalised perturbation theory of chemical reactivity the observed tendencies in the change of solubility products of some inorganic compounds are explained. The presented mathematical apparatus can be used to characterise non-aqueous and mixed solutions.

*Keywords:* Electrolyte solution; Mathematical apparatus; Theories of solution structure.