

*Henrikas CESIULIS*

*Vytautas SKUČAS*

# **ELEKTROLITŲ TIRPALAI**

Enciklopedinis žinynas

Vilniaus universiteto leidykla

2000



## PRATARMĖ

Šiame enciklopediniame žinyne pateikti pagrindiniai terminai, sutinkami elektrolitų tirpalų teorijoje. Jo tikslas – paaiškinti fizikinės chemijos ir elektrolitų tirpalų kursuose sutinkamus terminus.

Šis žinynas skirtas Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto bakalaurams, magistrams bei doktorantams. Tačiau juo gali pasinaudoti ir kitų Lietuvos universitetų bei mokslo institucijų studentai bei doktorantai. Jis gali būti naudingas visiems, kurie savo darbe susiduria su elektrolitų tirpalais.

Leidinyje terminai surašyti abėcėlės tvarka. Įeinančių į formules dydžių visuotinai priimti žymėjimai pateikti atskirame sąrašė. Rečiau sutinkami žymėjimai paaiškinami po atitinkama formule. Kai po termino yra rodyklė ir kursyvu surinktas tekstas (pavyzdžiui, **CELĖS KONSTANTA**  $\hat{\uparrow}$  *indelio konstanta*), tai rodo nukreipimą į priimtinesnį lietuvių kalboje sinonimą. Kai po termino yra rodyklė , kursyvu surinktas ir pabrauktas terminas (pavyzdžiui, **SUSIDARYMO LAIPSNIS**  $\hat{\uparrow}$  *parcialinė molinė dalis*), tai šio termino paaiškinimas yra kursyvu surinkto ir pabraukto termino paaiškiniame. Terminų paaiškinimuose parašyti kursyvu su rodykle ( $\hat{\uparrow}$ ) žodžiai yra šiame leidinyje ir susiję su nagrinėjamo termino tekstu. Tik pabraukti teksto žodžiai yra mažiau susiję su elektrolitų tirpalų teorija. Tai iš kitų mokslo sričių žinomi terminai, kurie reikalingi šio termino paaiškinimui.

Leidinyje taip pat pateikiami angliški, prancūziški, rusiški ir vokiški lietuviškų terminų atitikmenys. Jie taip pat surašyti atitinkamos kalbos abėcėlės tvarka.

## Bendrieji žymėjimai

$F$	Faradėjaus skaičius
$I$	tirpalo joninė jėga
$T$	temperatūra
$N_A$	Avogadro skaičius
$c_i$	i-tojo komponento koncentracija
$e_0$	elektrono krūvis
$f_c, f_m, f_N, f_i$	atitinkamai molinis, molialinis ir racionalusis, dalelės aktyvumo koeficientai
$k$	Bolcmano konstanta
$z_i$	jono krūvis
$\epsilon_0$	vakuumo dielektrinė skvarba
$\epsilon$	terpės santykinė dielektrinė skvarba
$\mu_i^0$	standartinės būsenos i-tojo komponento cheminis potencialas
$\nu_+, \nu_-$	katjonų ir anjonų skaičius, susidarantis disocijuojant vienai elektrolito molekulei
$\eta$	tirpiklio klampa

## ABSOLIUTUSIS JONŲ GREITIS $\uparrow$ jonų judris.

*A* - absolute velocity of ions;

*R* - абсолютная скорость ионов;

*P* - vitesse (*f*) absolute ionique;

*V* - absolute Ionengeschwindigkeit (*f*).

**AKTYVUMAS**, efektyvioji koncentracija – koncentracijos funkcija, apibūdinanti medžiagos termodinamines savybes tirpaluose. Visas sąveikas elektrolitų tirpaluose formaliai galima aprašyti įvedus į atitinkamas lygtis ne koncentracijas, bet aktyvumus. Tokiu būdu visi sąveikos tarp komponentų tipai, nepriklausomai nuo jų fizikinės prigimties, gali būti aprašyti eksperimentiškai nustatytų aktyvumų skirtumu nuo koncentracijos. Komponento aktyvumas ( $a_i$ ) ir  $\uparrow$  cheminis potencialas ( $\mu_i$ ) susiję:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Standartinėje būsenoje  $a_i = 1$ . Esant begaliniam praskiedimui sąveikos tarp tirpale esančių jonų silpnėja, ir tokiuose tirpaluose aktyvumai tampa lygūs koncentracijai, t.y.  $(a \rightarrow c)_{c \rightarrow 0}$ .

Sąryšį tarp atskiros rūšies jonų aktyvumų ( $a_+$  ir  $a_-$ ) ir elektrolito aktyvumo ( $a_e$ ) galima gauti iš elektrolito eketroneutralumo sąlygos. Jei elektrolitas sudarytas iš  $\nu_+$  katijonų ir  $\nu_-$  anijonų, tai elektrolito cheminis potencialas ( $\mu_e$ ):

$$\mu_e = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

ir aktyvumas ( $a_e$ ):

$$a_e = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}.$$

Aprašant elektrolitų tirpalų savybes paprastai naudojamosi vidutiniais aktyvumais ( $a_{\pm}$ ):

$$a_{\pm} = (a_e)^{1/(\nu_+ + \nu_-)} = (a_+ a_-)^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

Atskiros rūšies jonų aktyvumus ir  $\uparrow$  aktyvumo koeficientus teoriškai galima apskaičiuoti remiantis  $\uparrow$  Debajaus-Hiukelio teorija.

Eksperimentiškai negalima nustatyti atskiros jonų rūšies aktyvumo, nes į atitinkamas lygtis įeina ne atskiros jonų rūšies aktyvumas, bet visų tirpale esančių jonų aktyvumų sandaugos.

Aktyvumą galima išreikšti per tam tikrą kintamąjį faktorių, vadinamą  $\uparrow$  aktyvumo koeficientu ( $f_i$ ), kuriuo įskaitomos sąveikos jėgos tarp komponentų:

$$a_c = c \cdot f_c; a_m = m \cdot f_m; a_c = c \cdot f_c; a_N = N \cdot f_N.$$

Aktyvumas priklauso nuo tirpalo  $\uparrow$  joninės jėgos.

*A* - activity;

*R* - активность;

*P* - activite (*f*);

*V* - Aktivität (*f*).

**AKTYVUMO KOEFICIENTAS** – tirpalo komponento  $\uparrow$  aktyvumo ir jo koncentracijos santykis. Jis apibūdina realiųjų tirpalų savybių nuokrypį nuo idealiųjų tirpalų

savybių dėl tarpmolekulinės ir tarpjoninės sąveikos. Aktyvumo koeficientas apibūdina sąveikos jėgas pusiausvyros sąlygomis. Todėl aktyvumo koeficientas gali būti apskaičiuojamas iš eksperimentinių duomenų, gautų tiriant tirpalus pusiausvyros sąlygomis, pvz., iš osmosinio slėgio, virimo ir stingimo temperatūrų, elektrocheminių elementų įtampų ir kt. matavimų.

Aktyvumo koeficiento skaitinę vertę galima nustatyti lyginant analitinę elektrolito koncentraciją su ta jos verte, kurią reikia įstatyti į atitinkamas lygtis ir gauti sutapimą su eksperimentiniais duomenimis. Eksperimentiškai galima nustatyti tik vidutinį elektrolito aktyvumo koeficientą ( $f_{\pm}$ ), kuris susijęs su elektrolito  $A_{\nu+}B_{\nu-}$  atskirų jonų aktyvumo koeficientais ( $f_+$  ir  $f_-$ ):

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu+} f_-^{\nu-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)};$$

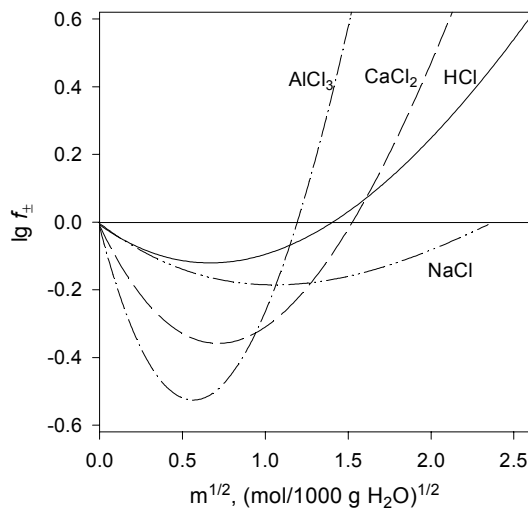
čia  $\nu_+$  ir  $\nu_-$  - katijonų ir anijonų skaičius, susidarantis disocijuojant elektrolito molekulei.

Atskirų jonų aktyvumo koeficientus galima apskaičiuoti remiantis  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus-Hiukelio teorija*.

Visų be galo praskiestų elektrolitų aktyvumo koeficientas lygus 1. Kai elektrolito koncentracija arba  $\hat{\uparrow}$  *joninė jėga* didėja, aktyvumo koeficientas mažėja ir, priklausomai nuo elektrolito prigimties ir temperatūros esant tam tikrai koncentracijai, įgyja minimalias vertes. Toliau didėjant koncentracijai aktyvumo koeficientas ima augti ir gali tapti didesniu už 1 (pav.) Tokios aktyvumo koeficiento reikšmės neprieštarauja jo fizikinei prasmei. Kai elektrolito tirpalas yra be galo praskiestas ir jonai nutolę dideliu atstumu vienas nuo kito, tai tarp jų nėra sąveikos, ir tirpalas yra idealus. Tokio tirpalo aktyvumas yra lygus koncentracijai, ir

$$f_+ = f_- = f_{\pm} = 1.$$

Didėjant elektrolito koncentracijai, atstumai tarp jonų mažėja, ir pirmiausiai ima reikštis traukos jėgos. Tuomet aktyvumo koeficientas mažėja. Esant tam tikrai koncentracijai kartu su traukos jėgomis pradeda reikštis stūmos jėgos, ir aktyvumo koeficientas ima didėti. Kai šios jėgos susilygina, kas tolygu sąveikos tarp jonų nebuvimui, aktyvumo koeficientas vėl tampa lygus 1. Toliau didinant elektrolito koncentraciją, stūmos jėgos ima dominuoti, ir aktyvumo koeficiento reikšmės tampa didesnėmis už 1.

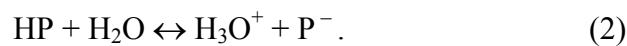


Pav. Kai kurių elektrolitų vidutinio aktyvumo koeficiento eksperimentinė priklausomybė nuo koncentracijos.

*A* - activity coefficient;  
*R* - коэффициент активности;

*P* - coefficient (*m*) d'activite;  
*V* - Aktivitätskoeffizient (*m*).

**AMFOLITŲ TIRPALAI** - tirpalai, kuriuose yra bent vienas junginys, kuris turi ir rūgštinių, ir bazinių savybių, priklausomai nuo terpės charakteristikų. Tokių junginių vandeniuose tirpaluose  $\uparrow$  elektrolitinės disociacijos pusiausvyrą galima atvaizduoti tokiomis reakcijomis (*HP* - amfolito molekulė):



Tačiau amfolito katijoną ( $H_2P^+$ ) patogiau atvaizduoti kaip silpną dvibazę rūgštį, ir (1) lygtį užrašyti taip:



Pusiausvyras amfolitų tirpaluose (2) ir (3) apibūdina atitinkamos pusiausvyros konstantos:

$$K'_1 = \frac{[H_3O^+][P^-]}{[HP]} ; \quad (4)$$

$$K'_2 = \frac{[H_3O^+][HP]}{[H_2P^+]} . \quad (5)$$

Amfolito tirpalo pH išraiška gaunama išsprendus lygčių sistemą (smulkiau  $\uparrow$  joninė pusiausvyra), sudarytą iš pusiausvyros konstantų išraiškų bei elektroneutralumo sąlygos:

$$[H_3O^+] + [H_2P^+] = [OH^-] + [P^-] , \quad (6)$$

ir gauname:

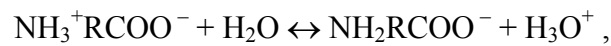
$$pH = -\frac{1}{2} \lg \left( \frac{K_2 K_W + K_1 K_2 c}{K_2 + c} \right), \quad (7)$$

čia:  $K_W$  - vandens elektrolitinės disociacijos konstanta ( $\hat{K}$  elektrolitinės disociacijos konstanta);  
 $c$  - amfolito koncentracija. ir  $c \approx [HP]$ .

Tipinis amfolitų tirpalų pavyzdys yra amino rūgščių, (bendra formulė  $NH_2RCOOH$ ) tirpalai. Jų tirpaluose susidaro vidinės druskos ir egzistuoja tik bipoliniai jonai:



Pagal  $\hat{K}$  Brionstedo teoriją amfolitą galima užrašyti kaip dvibazę rūgštį, ir pusiausvyras amino rūgščių tirpaluose gali atvaizduoti schema:



ir apibūdinti atitinkamos pusiausvyros konstantos:

$$K_1' = \frac{[H_3O^+][NH_2RCOO^-]}{[NH_3^+RCOOH]}, \quad K_2' = \frac{[H_3O^+][NH_3^+RCOO^-]}{[NH_3^+RCOOH]} \quad (8)$$

Iš lygčių (8) matyti, kad  $K_1'$  apibūdina rūgštinės amonio grupės savybes, o  $K_2'$  - rūgštinės karboksi- grupės savybes. Kadangi amino grupė yra palyginus stipri bazė, tai su ja konjuguota rūgštis -  $NH_3^+$  yra palyginus silpna rūgštis. Tuo tarpu karboksi- grupė yra stipri rūgštis, ir  $K_2' > K_1'$ .

Svarbi amino rūgščių, o tuo pačiu ir baltymų, charakteristika yra izoelektrinis taškas - pH vertė, kuriai esant amfolitas nejuda veikiant elektriniam laukui. Tokią pH vertę ( $pH_{iso}$ ) kiekvienam amfolitui galima apskaičiuoti iš (7) lygties ir sąlygos:

$$[NH_3^+RCOOH] = [NH_2RCOO^-]. \quad (9)$$

Tuomet:

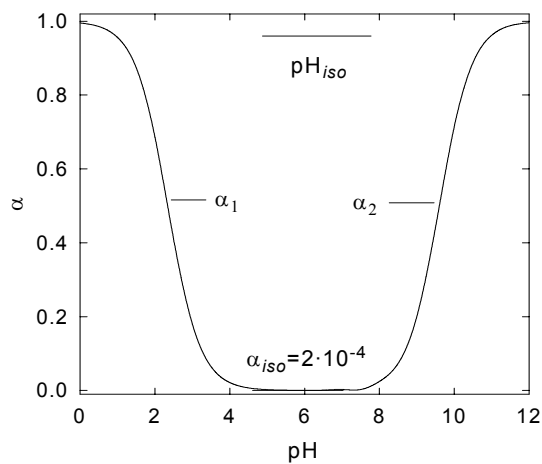
$$pH_{iso} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2). \quad (10)$$

Izoelektriniame taške amonio- ir karboksi- grupių disociacijos laipsniai (atitinkamai  $\alpha_1$  ir  $\alpha_2$ ) yra vienodi, t.y.  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{iso}$ , ir praskiestuose tirpaluose:

$$\alpha_{iso} = \sqrt{\frac{K_1'}{K_2'}}. \quad (11)$$



Daugeliu atveju  $K_1'/K_2' < 10^{-4}$ . Tuomet iš (11) lygties seka, kad  $\alpha_{iso} < 0,01$ , ir tirpalas praktiškai nesiskiria nuo izoelektrinio tirpalo tam tikrame pH intervale (žr. pav.).



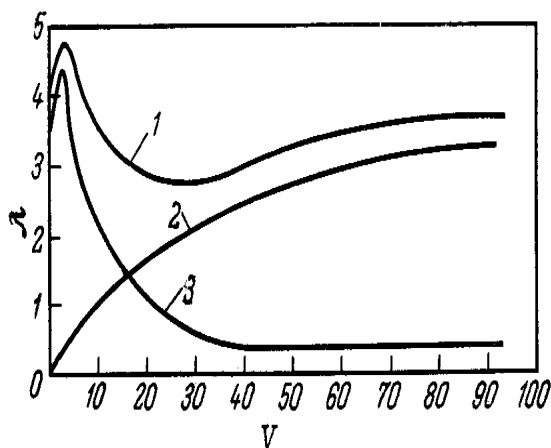
Pav. Glicino disociacija.  $pK_1'=9,60$ ;  
 $pK_2'=2,34$ .

*A* - ampholyte solutions;  
*R* - растворы амфолитов, растворы амфотерных электролитов;

*P* - solutions (f) de ampholytes;  
*V* - amphotere Lösungen (f, pl).

**ANOMALUSIS LAIDUMAS** – tai: **1)** ekstremumai  $\uparrow$  ekvivalentinio laidžio - praskiedimo (koncentracijos) priklausomybėje; **2)** hidroksonio ir hidroksido jonų ekvivalentiniai laidumai vandeniniuose tirpaluose.

**1.** Tiek stipriųjų, tiek silpnųjų elektrolitų praskiestuose tirpaluose  $\uparrow$  ekvivalentinis laidis skiedžiant tirpalą didėja iki pastovios ( $\uparrow$  ekvivalentinio laidžio begaliniame praskiedime) reikšmės (žr. pav. 2 kr.). Tačiau kai kuriais atvejais, nevandeninių tirpalų ekvivalentinis laidis didinant praskiedimą mažėja (pav. 3 kr.) arba priklausomybėje yra minimumas (pav. 1 kr.). Šie reiškiniai paprastai stebimi, kai tirpiklio santykinė dielektrinė skvarba  $\epsilon < 35$  (pav.).



Pav. 1. Ekvivalentinio laidžio priklausomybė nuo praskiedimo (*V*): 1 ir 3 - tirpikliai su maža dielektrine skvarba; 2 - tirpiklis su didele dielektrine skvarba.

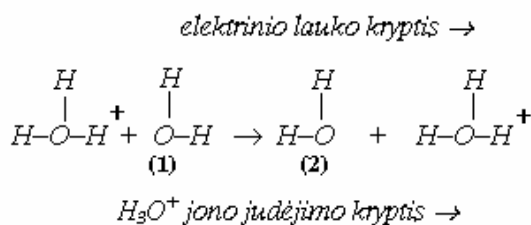
Tirpikliuose su nedidele dielektrine skvarba greta disociacijos stipriai vyksta ir molekulių asociacija ( $\uparrow$  jonų pora). Ekvivalentinio laidžio minimumų atsiradimas susijęs su tuo, kad didėjant tirpalo koncentracijai jonai sudaro elektriškai neutralias jonų poras, ir laidumas sumažėja. Toliau didėjant koncentracijai susidaro asocijantai iš 3-jų jonų, kurie jau turi krūvį, ir laidumas padidėja. Laidumo kreivės minimumo tašką su elektrolito koncentracija susieja empirinė  $\uparrow$  *Valdeno taisyklė*.

2. Vandeniniuose tirpaluose anomaliai dideliais laidumais pasižymi hidroksonio  $H_3O^+$  ir hidroksido  $OH^-$  jonai. Vandeniniuose be galo praskiestuose tirpaluose absoliutieji jonų greičiai yra ribose nuo  $4 \cdot 10^{-8}$  iki  $8 \cdot 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ , tuo tarpu hidroksonio jono -  $36,3 \cdot 10^{-8}$ , hidroksido jono -  $20,5 \cdot 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ . Tai yra jų greičiai 3 - 5 kartus didesni nei kitų jonų.

Tai gali būti paaiškinta tuo, kad  $H_3O^+$  ir  $OH^-$  judėjimas tirpale vyksta pagal ypatingą, taip vadinamą estafetinį mechanizmą. Tarp hidroksonio jono ir vandens molekulių vyksta nepertraukiami protonų mainai (žr. schemą **A**).

Kai nėra elektrinio lauko, šie mainai gali vykti bet kuria kryptimi. Sukūrus elektrinį lauką protono judėjimas, peršokant jam nuo vienos vandens molekulės prie kitos, tampa kryptingu.

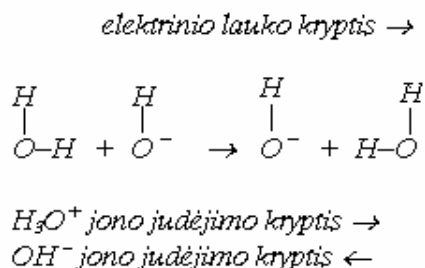
Schema **A**



Iš schemos (**A**) matyti, kad vandens molekulių orientacija yra skirtinga. Kad molekulė (2) vėl galėtų prijungti peršokantį protoną, ji turi įgyti molekulės (1) padėtį.

Analogiškai paaiškinamas ir hidroksido jono judėjimas (žr. schemą **B**).

Schema **B**



Jei  $\text{OH}^-$  ir  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonų kiekiai vienodi, tai protonų peršokimų pagal schemą (A) bus daugiau negu pagal schemą (B). Protono atskėlimui nuo vandens molekulės reikalinga didesnė energija negu hidroksonio jono atskėlimui. Todėl ir  $\text{OH}^-$  jonų judėjimo greitis mažesnis už  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Toliau tobulinant šią teoriją buvo priimta, kad tirpale egzistuoja vandens molekulių agregatai  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ir protonas vieno peršokimo metu nueina žymiai didesnę atstumą.

*A - anomalous conductance;  
R - аномальная проводимость;*

*P - conduction (f) d'anomalie;  
V - anomale Leitfähigkeit (f).*

**ANTROSIOS RŪŠIES LAIDININKAS** – laidininkas, kuriame elektros krūvį perneša jonai: teigiami (katijonai) ir neigiami (anijonai). Prie tokių laidininkų priskiriamos kai kurios kietos druskos, joniniai lydalai, elektrolitų tirpalai. Kai kurios kietos druskos pasižymi vienpoliu laidumu, t. y. elektros krūvį perneša tik vieno tipo jonai, pvz., AgCl tik katijonai, o BaCl<sub>2</sub> - tik anijonai.

Antrosios rūšies laidininkai paprastai vadinami  $\hat{\uparrow}$  *elektrolitais*.

*A - second class conductor, electrolytic conductor, ionic conductor;  
R - проводник второго рода, электролитический проводник, ионный проводник;*

*P - conducteur (m) de seconde classe;  
V - Leiter (m) zweiter Klasse, Leiter (m) zweiter Ordnung.*

**ARENIAUS TEORIJA** – elektrolitų tirpalų teorija suformuluota 1883 - 1887 m.m. S. Areniaus. Jos pagrindiniai teiginiai:

1. Kai kurios medžiagos, vadinamos elektrolitais, tirpdamos tam tikruose tirpikliuose (pvz., vandenyje) disocijuoja ( $\hat{\uparrow}$  *elektrolitinė disociacija*) į priešingo krūvio daleles - jonus. Tokios medžiagos vadinamos elektrolitais. Jonai - įkrautos dalelės, sudarytos iš atskirų atomų arba jų grupių. Teigiama, kad jonai tirpale elgiasi panašiai, kaip ir idealiųjų dujų molekulės, t.y. tarpusavyje nesąveikauja.
2. Elektrolitai nepilnai disocijuoja į jonus. Disocijavusių jonų dalis apibūdinama  $\hat{\uparrow}$  *elektrolitinės disociacijos laipsniu* ( $\alpha$ ).
3. Elektrolitinei disociacijai galioja veikiančiųjų masių dėsnis. Pvz., jei disocijuojant vienai elektrolito molekulei susidaro vienas katijonas ir vienas anijonas:



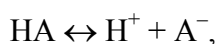
Tuomet elektrolitinės disociacijos pusiausvyros konstanta (*K*) išreiškiama:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}.$$

(Smulkiau  $\hat{\uparrow}$  elektrolitinė disociacija,  $\hat{\uparrow}$  elektrolitinės disociacijos konstanta,  $\hat{\uparrow}$  elektrolitinės disociacijos laipsnis.)

Šių trijų teiginių pagalba pavyksta kokybiškai ir kiekybiškai paaiškinti daugelį cheminės pusiausvyros reiškinių elektrolitų tirpaluose. Tačiau medžiagų disociacijos priežastys Arenijaus teorijoje nenagrinėjamos. Taip pat nenagrinėjama, kodėl įkrautos dalelės tirpale nesąveikauja.

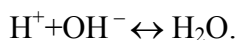
Arenijaus teorijos pagrindu suformuluota pirmoji rūgščių ir bazių teorija. Pagal šią teoriją rūgštimi ( $HA$ ) vadinamas junginys (elektrolitas), tirpale disocijuojantis į vandenilio ir rūgšties liekanos jonus:



o baze ( $MOH$ ) - junginys (elektrolitas), tirpale disocijuojantis į katijonus ir anijonus - hidroksido jonus:



Tada neutralizacijos reakciją visada galima atvaizduoti schema:



Tokiu būdu praskiestuose rūgščių ir bazių tirpaluose neutralizacijos reakcijos entalpija nepriklauso nuo rūgščių ar šarmų prigimties.

Tačiau ši rūgščių ir bazių teorija ne visada gali būti taikoma reiškinių interpretavimui, pvz., kai kuriose rūgštinės - bazinės katalizės reakcijose kaip katalizatoriai dalyvauja medžiagos, kurioms pagal šią teoriją negalima priskirti rūgšties arba bazės savybių. Todėl buvo sukurtos ir kitos rūgščių ir bazių teorijos:  $\hat{\uparrow}$  Brionstedo teorija,  $\hat{\uparrow}$  Luiso teorija.

*A - Arrhenius theory;*  
*R - теория Аррениуса;*

*P - theorie (f) d'Arrhenius;*  
*V - Arrheniussche Theorie (f).*

**BINARINIS ELEKTROLITAS**, *simetrinis elektrolitas* – elektrolitas, tirpale disocijuojantis į du jonus - vienos rūšies katijonus ir vienos rūšies anijonus, kurių krūviai yra vienodi. Kai katijonas ir anijonas yra vienkrūviai, (pvz., NaCl), tai tokie elektrolitai vadinami 1,1 - tipo elektrolitais, kai jonai dvikrūviai (pvz., ZnSO<sub>4</sub>) - 2,2 - tipo elektrolitas.

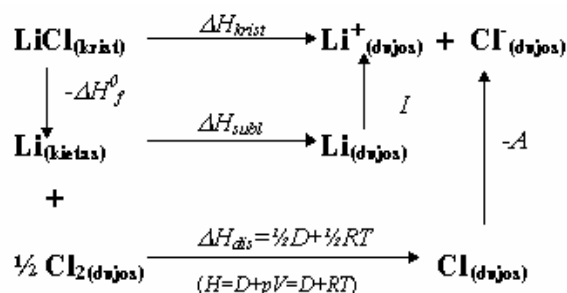
*A - binary electrolyte;*  
*R - бинарный электролит;*

*P - electrolyte (m) binaire;*  
*V - binärer Elektrolyt (m), Bi-Elektrolyt (m).*

**BORNO-HABERIO CIKLAS** – termodinaminis ciklas, įgalinantis apskaičiuoti joninio kristalo gardelės entalpiją. Ši energija naudojama įvairiuose termodinaminiuose skaičiavimuose, pvz., ↑ *hidratacijos šilumų* apskaičiavimui. Gardelės entalpija ( $\Delta H_{krist}$ ) - tai reakcijos (1) entalpija:



Ši entalpija negali būti nustatyta eksperimentiškai, tačiau gali būti apskaičiuojama iš tam tikrų eksperimentinių duomenų pagal toliau pateiktą ciklą. Šis ciklas iliustruojamas LiCl pavyzdžiu:



čia:  $\Delta H_f^0$  - standartinė LiCl susidarymo entalpija,  
 $\Delta H_{subl}$  - Li sublimacijos entalpija,  
 $D$  - Cl<sub>2</sub> disociacijos entalpija,  
 $I$  - Li jonizacijos potencialas,  
 $A$  - Cl giminingumas elektronui.

Toliau kristalo gardelės entalpija apskaičiuojama pagal Heso dėsnį:

$$\Delta H_{krist} = -\Delta H_f^0 + \Delta H_{subl} + (\frac{1}{2} D + \frac{1}{2} RT) + I - A. \quad (2)$$

Kai kurių šarminių metalų halogenidų kristalinės gardelės entalpijos (energijos) ir skaičiavimams reikalingi duomenys pateikti lentelėje.

**Lentelė.** Kristalinės gardelės energijos ir apskaičiavimui būtini duomenys.

Kristalas	$\Delta H_f^0$ , kJ/mol	$\Delta H_{subl}$ (metalo), kJ/mol	$I$ , kJ/mol	$\frac{1}{2} (D+RT)$ , kJ/mol	$A$ , kJ/mol	$\Delta H_{krist}$ , kJ/mol
LiF	-612	161	520	80	333	<b>1040</b>
NaF	-569	108	496	80	333	<b>920</b>
LiCl	-409	161	520	122	350	<b>862</b>
NaCl	-411	108	496	122	350	<b>787</b>
KCl	-436	89	419	122	350	<b>716</b>
NaBr	-376	108	496	97	330	<b>747</b>
KBr	-408	89	419	97	330	<b>683</b>
KI	-359	89	419	77	300	<b>644</b>

$A$  - Born-Haber cycle;  
 $R$  - цикл Борна-Габеря;

$P$  - cycle (m) de Born et Haber;  
 $V$  - Born-Haber Kreisprozess (m).

**BORNO MODELIS** – paprasčiausias modelis, kuris įgalina įvertinti jonų  $\uparrow$  solvatacijos (hidratacijos) šilumą. Jonas nagrinėjamas kaip įelektrintas rutulys, kurio spindulys  $r_i$ , o tirpiklis - kaip vienalytė ištisinė terpė, kurios santykinė dielektrinė skvarba  $\varepsilon$ .

Jono perkėlimas iš vakuumo į tirpalą ( $\uparrow$  solvatacija) vyksta 3 pakopomis:

- 1) jono išelektrinimas vakuume;
- 2) neįelektrinto rutulio perkėlimas iš vakuumo į tirpalą;
- 3) rutulio įelektrinimas tirpale.

2-osios pakopos metu elektrinis darbas ( $W_2$ ) neatliekamas, t.y.  $W_2=0$ .

Jono, kurio krūvis  $q = z_i e_0$ , potencialas vakuume  $\varphi_1$ :

$$\varphi_1 = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r_i} = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_0 r_i}, \quad (1)$$

o potencialas tirpale  $\varphi_3$ :

$$\varphi_3 = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i} = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i} \quad (2)$$

1-osios pakopos metu jono išelektrinimui vakuume atliekamas darbas  $W_1$ , kuris, įskaitant (1) lygtį, yra:

$$W_1 = \int_q^0 \varphi_1 dq = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \int_q^0 q dq = -\frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}. \quad (3)$$

3-osios pakopos metu jono įelektrinimui tirpale atliekamas darbas  $W_3$ , kuris, įskaitant (2) lygtį, yra:

$$W_3 = \int_0^q \varphi_3 dq = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i} \int_0^q q dq = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i} = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_i}. \quad (4)$$

Visas 1 molio jonų perkėlimo iš vakuumo į tirpalą darbas yra lygus solvatacijos laisvajai energijai ( $\Delta G_S$ ):

$$\Delta G_S = N_A (W_1 + W_3) = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \quad (5)$$

Pasinaudoję Gibso-Helmholco lygtimi

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (6)$$

bei (5) lygtimi, galima užrašyti solvatacijos entalpijos (šilumos) išraišką:

$$\Delta H_S = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dT}\right). \quad (7)$$

Ši lygtis vadinama Borno-Bjerumo lygtimi. Ji parodo, kaip  $\Delta H_S$  priklauso nuo jonų krūvio ir dydžio, bei nuo tirpiklio  $\epsilon$ . Ją galima taikyti bet kuriems tirpalams, jei žinoma jų  $\epsilon$ .

Turint omenyje, kad  $\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$ , iš (5) ir (6) gauname, kad solvatacijos entropija  $\Delta S_S$ :

$$\Delta S_S = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 r_i} \frac{d\epsilon}{dT}.$$

Pvz., hidratacijos atveju narys  $\frac{d\epsilon}{dT} < 0$ , todėl ir  $\Delta S_S < 0$ . Iš čia seka, kad joną įvedant į tirpiklį, tirpalo struktūra tampa tvarkingesnė, nes tam tikras tirpiklio molekulių skaičius tvirtai susijungia su jonu, ir įvyksta pirminė solvatacija ( $\uparrow$  solvatacija,  $\uparrow$  solvatacijos skaičius).

Atskirų jonų bei druskų hidratacijos šilumos, apskaičiuotos pagal (7) lygtį ir druskų solvatacijos šilumos, nustatytos iš termodinaminio ciklo ( $\uparrow$  solvatacijos šiluma) 25 °C temperatūroje, pateiktos lentelėje. Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, pagal Borno modelį apskaičiuotos hidratacijos energijos yra palyginus didelės ir pakankamos kristalinės gardelės suardymui ( $\uparrow$  Borno-Haberio ciklas, lentelė). Borno modelis parodo, kad pagrindinė elektrolito skilimo į jonus priežastis yra solvatacija. Apskaičiuotos pagal Borno modelį  $\Delta H_S$  reikšmės yra didesnės už nustatomas, nors dėsningumai yra tie patys, pvz.,  $-\Delta H_S^{(\text{LiCl})} > -\Delta H_S^{(\text{NaCl})} > -\Delta H_S^{(\text{KCl})}$ .

Tokio nesutapimo pagrindinės priežastys: 1) apskaičiavimui naudojami ne efektyvieji jonų spinduliai tirpaluose ( $\uparrow$  jonų judris), o kristalografiniai spinduliai; 2) priimama, kad tirpalo ir tirpiklio dielektrinės skvarbos yra vienodos.

Todėl Borno modelis buvo tobulintas. Smulkiau  $\uparrow$  Van Arkelio ir De Buro modelis,  $\uparrow$  Eli-Evanso modelis.

**Lentelė.** Hidratacijos šilumų, apskaičiuotų pagal (6) lygtį ( $\epsilon = 78,54$ ;  $d\epsilon/dT = 0,3613$ ) ir nustatytų iš termodinaminio ciklo palyginimas.

Jonas arba druska	$r_i$ pagal Polingą, nm	$\Delta H_S$ pagal Borną, kJ/mol	$\Delta H_S$ nustatyta iš termodinaminio ciklo, kJ/mol
Li <sup>+</sup>	0,060	<b>-1163</b>	-
Na <sup>+</sup>	0,095	<b>-735</b>	-
K <sup>+</sup>	0,133	<b>-525</b>	-
Cl <sup>-</sup>	0,181	<b>-386</b>	-
Br <sup>-</sup>	0,195	<b>-358</b>	-
I <sup>-</sup>	0,216	<b>-323</b>	-
LiCl	-	<b>-1549</b>	-899
NaCl	-	<b>-1121</b>	-783
KCl	-	<b>-911</b>	-699
NaBr	-	<b>-1093</b>	-748
KBr	-	<b>-883</b>	-663
KI	-	<b>-848</b>	-623

*A - Born model;  
R - модель Борна;*

*P - modele (m) de Born;  
V - Bornsche Modell (n).*

**BRIONSTEDO TEORIJA** – protolitinė rūgščių ir bazių teorija. Jos teiginiai remiasi šiais eksperimentiniais faktais:

1. Medžiagos ir nevandeniniuose tirpaluose pasižymi rūgštinėmis ir bazinėmis savybėmis.
2. Rūgštines ir bazines savybes gali turėti ir nedisocijuotos molekulės, ir jonai.
3. Rūgščių ir bazių jonizacija vyksta dėl sąveikos su tirpikliu.
4. Priklausomai nuo tirpiklio prigimties, ta pati medžiaga gali būti ir rūgštimi, ir šarmu.
5. Tirpiklio disociaciją apsprendžia jo amfoterinės savybės.
6. Vandenilio jonai tirpaluose yra solvatuoti.

Pagal Brionstedą visų rūgštinių-bazinių reakcijų pagrindinis bruožas - jonizuoto vandenilio atomo (protono) pernešimas. Todėl rūgštimi (*A*) vadinama medžiaga, galinti atskelti protoną, o baze (*B*) - medžiaga, galinti prisijungti protoną. Pvz.,

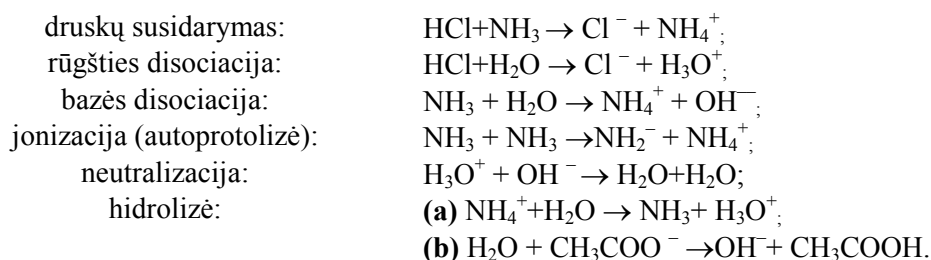


Homogeniniame tirpale protono atskilimo reakcija niekada nevyksta atskirai, ir visada susidaro dvi protolitinės sistemos:





Rūgštis ir jai atitinkanti bazė vadinamos konjuguota pora. Stipri rūgštis (HCl) yra konjuguota su silpna baze ( $\text{Cl}^-$ ), o silpna rūgštis ( $\text{NH}_4^+$ ) - su palyginus stipria baze ( $\text{NH}_3$ ). (1) ir (2) schemomis vieningai galima aprašyti visas reakcijas elektrolitų tirpaluose:



Autoprotolitinės reakcijos metu susidarę jonai turi savo pavadinimus: jonas, susidaręs solvatuojantis vandeniliui - lionio jonų (hidroksonio, amonio), o kita tirpiklio molekulės liekana - liato jonų (alkoholiatas ir kt.).

Yra skiriamos keturios tirpiklių grupės:

1. Aprotoniniai tirpikliai - nepasižymintys autoprotolize (benzenas,  $\text{CCl}_4$ ) arba pasižymintys bazinėmis savybėmis (dimetilformamidas, dimetilsulfoksidas).
2. Protogeniniai arba rūgštiniai tirpikliai - galintys atsukti protoną ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCN,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
3. Protofiliniai arba baziniai tirpikliai - galintys protoną prisijungti (skystas  $\text{NH}_3$ ).
4. Amfoteriniai tirpikliai - pasižymintys tiek rūgštinėmis, tiek ir bazinėmis savybėmis (vanduo, etanolis).

Jei tirpiklio liato jonas pasižymi mažesniu giminingumu protonui nei ištirpinta medžiaga, tai ji tokiame tirpiklyje pasižymi bazinėmis savybėmis, pvz., anilinas acto rūgštyje - stipri bazė.

Jei tirpiklio molekulės pasižymi didesniu giminingumu protonui nei su ištirpinta medžiaga konjuguota bazė, tai ji tokiame tirpiklyje pasižymi rūgštinėmis savybėmis, pvz., vandenyje HCN - silpna rūgštis, o skystame  $\text{NH}_3$  - stipri rūgštis.

Amfoterinių junginių giminingumas protonui yra panašus į konjuguotų bazių giminingumą protonui. Todėl juose gali vykti autoprotolizė ir tirpale įmanomas visų keturių konjuguotų sistemų buvimas, pvz., benzoinė rūgštis vandenyje.

*A - Brönsted theory;*  
*R - теория Бренстеда;*

*P - theorie (f) de Bronsted;*  
*V - Brönstedsche Theorie (f).*

**BUFERINĖ TALPA** – stiprios rūgšties arba šarmo kiekis (atitinkamai,  $x_a$  arba  $x_b$ ), kurio reikia pridėti, kad 1 l buferinio tirpalo pH pasikeistų vienetu. Buferinė talpa ( $\beta$ ) yra diferencinis dydis:

$$\beta = -\frac{dx_a}{d(pH)}; \quad (1)$$

arba

$$\beta = \frac{dx_b}{d(pH)}, \quad (2)$$

Jei buferinį tirpalą sudaro silpnos rūgšties (HA) ir šarmo (MOH) mišinys, arba silpnos bazės (BOH) ir stiprios rūgšties (HR) mišinys, tai jų pH priklausomybė nuo sudėties aprašoma atitinkamomis Hendersono-Haselbalčo lygtimis (*↑ buferiniai tirpalai*):

$$pH = pK'_A + \lg\left(\frac{x_b}{a - x_b}\right); \quad (3)$$

$$pH = pK'_W - pK'_B - \lg\left(\frac{x_a}{b - x_a}\right); \quad (4)$$

čia  $a$  ir  $b$  - atitinkamai pradinės silpnos rūgšties arba bazės koncentracijos;  
 $K'_A$ ,  $K'_B$  ir  $K'_W$  - atitinkamai silpnos rūgšties, bazės ir vandens disociacijos konstantos  
(*↑ elektrolitinės disociacijos konstanta*).

Tokių tirpalų atitinkamos buferinės talpos:

$$\beta = -\frac{dx_a}{d(pH)} = 2,303 \cdot x_a \left(1 - \frac{x_a}{a}\right); \quad (5)$$

$$\beta = \frac{dx_b}{d(pH)} = 2,303 \cdot x_b \left(\frac{x_b}{b} - 1\right). \quad (6)$$

Buferinė talpa priklauso nuo pH (žr. 1 pav.) ir santykio  $x_a/a$  arba  $x_b/b$ .

Sąlygas, kurioms esant buferinė talpa yra maksimali ( $\beta_{max}$ ) galima surasti iš

$$\frac{d\beta}{dx_i} = 0. \quad (7)$$

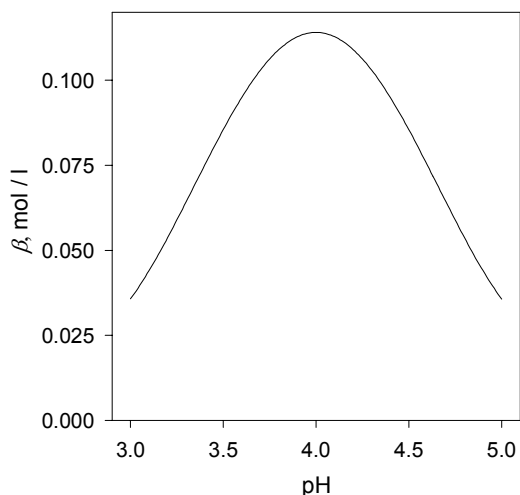
Rūgštinio buferio atveju:

$$\beta_{max} = 0,5 a,$$

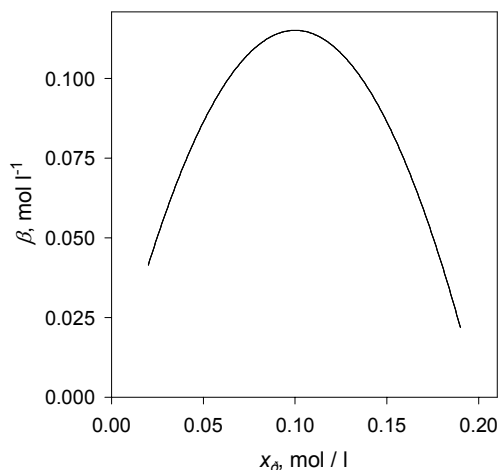
o bazinio buferio atveju:

$$\beta_{max} = 0,5 b,$$

t.y., buferinė talpa maksimali, kai silpna rūgštis arba bazė nutitruojami pusiau (žr. 2 pav.).



1 pav. Apskaičiuota pagal (3) ir (6) lygtis buferinės talpos priklausomybė nuo pH, kai  $pK_R = 4,0$



2 pav. Apskaičiuota pagal (6) lygtį buferinės talpos priklausomybė nuo pridiamo šarmo kiekio, kai  $pK_R = 4,0$  ir  $b = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$ .

$A$  - buffer capacity, buffer buffer value, buffer index;

$R$  - буферная емкость;

$P$  - capacite (f) de (solution) tampon;

$V$  - Pufferkapazität (f).

**BUFERINIS TIRPALAS**, *buferis* – tirpalas, palaikantis tam tikrą terpės pH. Buferinį tirpalą sudaro silpnos rūgšties arba silpnos bazės mišiniai su pilnai disocijuojančia druska, turinčia bendrą joną; silpnos rūgšties ir šarmo mišinys arba silpnos bazės ir stiprios rūgšties mišinys, pvz.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ir  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ir  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; amfoteriniai junginiai ( $\uparrow$  *amfolitų tirpalai*).

Jei į silpnos rūgšties (HA) tirpalą įdėti jos druskos (MA), tai rūgšties disociacija slopinama ir mišinyje HA koncentracija lygi pradinei koncentracijai  $a$   $[\text{HA}]_0$ . Anijonų koncentracija mišinyje apytiksliai lygi pradinei druskos koncentracijai  $s$   $[\text{MA}]_0$ . Tada rūgšties  $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos konstantą* ir pH priklausomybę nuo pusiausvirosios mišinio sudėties galima išreikšti:

$$K'_A = \frac{s[\text{H}^+]}{a}; \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_A + \lg\left(\frac{s}{a}\right); \quad (2)$$

čia  $K'_A$  - rūgšties HA disociacijos konstanta ( $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos konstanta*).

Remiantis analogiškais samrotavimais galima užrašyti panašias į (1) ir (2) priklausomybes buferiui, kurį sudaro silpna bazė (BOH), kurios pradinė koncentracija  $b$  ir jos gerai disocijuojanti druska (BA), kurios pradinė koncentracija  $s$ :

$$K'_B = \frac{s[OH^-]}{b}; \quad (3)$$

ir

$$pH = pK'_W - pK'_B - \lg\left(\frac{s}{b}\right); \quad (4)$$

čia  $K'_B$  ir  $K'_W$  - atitinkamai silpnos bazės ir vandens disociacijos konstantos.

Rūgštinį buferį dar galima sudaryti sumaišant silpną rūgštį (HA) ir šarmą (MOH). Šiuo atveju mažėja  $[HA]$ , nes susidaro druska pagal reakciją:



Tokio buferio

$$pH = pK'_A + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = pK'_A + \lg\left(\frac{x_b}{a - x_b}\right); \quad (5)$$

čia  $a = [HA] + [A^-]$ ;  
 $x_b = [M^+]$ .

Bazinį buferį dar galima sudaryti sumaišant silpną bazę (BOH) ir stiprią rūgštį (HR). Šiuo atveju mažėja  $[BOH]$ , nes susidaro druska pagal reakciją:



Tokio buferio

$$pH = pK'_W - pK'_B - \lg\left(\frac{[BH^+]}{[BOH]}\right) = pK'_W - pK'_B - \lg\left(\frac{x_a}{b - x_a}\right); \quad (6)$$

čia  $b = [BOH] + [BH^+]$ ;  
 $x_a = [R^-]$ .

(2), (4) ir (6) lygtys vadinamos Hendersono-Haselbalčo (Henderson-Hasselbalch) lygtimis. Kaip matyti iš (2), (4) ir (6) lygčių, buferinio tirpalo pH priklauso nuo  $K_A$  arba  $K_B$ , bei rūgšties ir druskos arba bazės ir druskos koncentracijų santykio. Todėl skiedžiant šių tirpalų pH išlieka pastovus. Kai  $[rūgštis] = [druska]$ , tai tirpalo  $pH = pK_A$ ; kai  $[bazė] = [druska]$ , tai  $pH = pK_B$ . Keičiant santykį  $[rūgštis] / [druska]$  arba  $[bazė] / [druska]$ , galima labai tolygiai keisti tirpalų pH. Kai į buferinį tirpalą pridėdama stiprios rūgšties arba šarmo, tirpalo komponentai reaguoja su rūgštimi arba šarmu, ir pH tam tikrose ribose išlieka nepakitęs.

Praktiškai buferinėmis savybėmis pasižymi mišiniai, kuriuose santykis [rūgštis] / [druska] arba [bazė] / [druska] yra 0.1÷10 ribose, ir buferinio mišinio pH arba pOH darbinės ribos:

$$pH=pK_A \pm 1; pOH= pK_B \pm 1.$$

Kiekybiškai buferinio tirpalo efektyvumą apibūdina  $\hat{\uparrow}$  buferinė talpa.

*A - buffer solution;*  
*R - буферный раствор;*

*P - solution (f) tampon;*  
*V - Pufferlösung (f).*

**BUFERIS**  $\hat{\uparrow}$  buferinis tirpalas.

*A - buffer;*  
*R - буфер;*

*P - tampon (m);*  
*V - Puffer (m).*

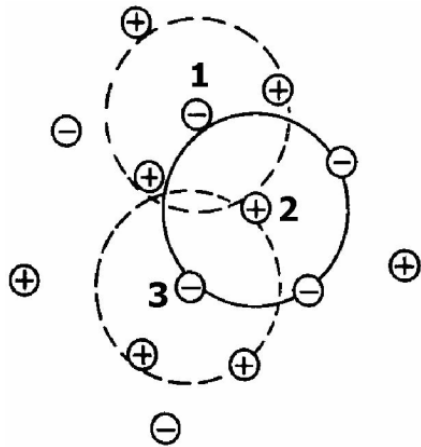
**CELĖS KONSTANTA** –  $\hat{\uparrow}$  indelio konstanta.

**CENTRINIS JONAS** – modelio, nusakančio jonų pasiskirstymo tirpale pagal  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teoriją, sąvoka.

Iš visumos chaotiškai šiluminių jėgų poveikyje judančių tirpale jonų išsirenkamas vienas, vadinamas centriniu, kuris laikomas nejudančiu kitų jonų atžvilgiu, t.y. koordinatė pradžia sutampa su centrinio jono koordinatėmis. Aplink centrinį joną tam tikru būdu išsidėsto kiti jonai. Jų pasiskirstymą apsprendžia du faktoriai:

- 1) paties centrinio jono sukuriamas elektrinis laukas ( $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teorija), kurio stiprumas mažėja didėjant atstumui;
- 2) jonų šiluminis judėjimas.

Todėl kuo arčiau centrinio jono, tuo didesnė tikimybė atsirasti priešingo ženklo jonui. Tokiu būdu apie centrinį joną susidaro  $\hat{\uparrow}$  joninė atmosfera. Kiekvieną tirpalo joną galime laikyti centriniu jonu ir kartu įeinančiu į kitų jonų joninę atmosferą (žr. pav.).



Pav. Jonų išsidėstymo tirpale modelis.  
Skaičiais pažymėti centriniai jonai.

*A* - central ion;  
*R* - центральный ион;

*P* - ion (*m*) central;  
*V* - Zentralion (*n*), Stammion (*n*)

### CHEMINĖ PUSIAUSVYRA ELEKTROLITŲ TIRPALUOSE ↑ joninė pusiausvyra.

*A* - chemical equilibrium in the electrolytic solutions;  
*R* - химическое равновесие в растворах электролитов;

*P* -;  
*V* -.

**CHEMINIS POTENCIALAS** – intensyvusis termodinaminis parametras, apibūdinantis makroskopinės sistemos fazinę ir cheminę pusiausvyrą.

Komponento cheminį potencialą ( $\mu_i$ ) galima apibūdinti kaip Gibso energijos ( $G$ ) pokytį, pridėjus į sistemą be galo mažą  $i$ -tojo komponento kiekį, kai visų kitų komponentų molių skaičius ( $n_j$ ), temperatūra ( $T$ ) ir slėgis ( $p$ ) yra pastovūs:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}, T, p} \quad (1)$$

Dar jis vadinamas parcialine moline Gibso energija. Termodinaminės pusiausvyros sąlygomis kiekvieno sistemos komponento cheminiai potencialai įvairiose fazėse yra vienodi.

Jei  $i$ -tasis komponentas yra įkrauta dalelė, tai (1) lygtimi aprašomo proceso įvykdyti neįmanoma, nes neįmanoma į tirpalą pridėti tik vienos rūšies jonų. Be to, toks pridėjimas sukeltų didelį tirpalo elektrinės energijos pokytį. Todėl aprašant elektrolitų tirpalus priimama, kad tirpalo krūvio pokytis kompensuojamas įvedant ekvivalentinį kiekį priešingo krūvio jonų, ir tokį pokytį apibūdina druskos cheminis potencialas ( $\mu_S$ ):

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \frac{a_s}{a_s^0} ; \quad (2)$$

čia:  $\mu_s^0$  - standartinis druskos cheminis potencialas,  
 $a_s$  - druskos  $\hat{\uparrow}$ aktyvumas;  
 $a_s^0$  - druskos aktyvumas pasirinktoje standartinėje būsenoje (paprastai  $a_s^0=1$ ).

Priimama, kad (2) lygtį galima užrašyti ne tik druskai, bet ir atskirai kiekvienos  $i$ -tosios rūšies jonams:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln f_i ; \quad (3)$$

Idealiame tirpale sąveika tarp komponentų nevyksta, ir  $f_i=1$ . Todėl (3) lygties narys  $RT \ln f_i$  išreiškia jonų cheminio potencialo idealiajame ir realiajame tirpale skirtumą:

$$\mu_i - (\mu_i^0 + RT \ln c_i) = RT \ln f_i . \quad (4)$$

Kadangi cheminio potencialo savybės yra tokios pat, kaip ir Gibso energijos (žr. (1) lygtį), tai narys  $RT \ln f_i$  turi sąveikos energijos tarp tirpalo komponentų prasmę. Kai aprašant elektrolitų tirpalus atsižvelgiama tik į elektrostatinę sąveiką tarp komponentų (žr. pvz.,  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus-Hiukelio teorija*), tai (4) lygtimi išreikštas skirtumas lygus elektrostatinės sąveikos energijai:

$$g^* = RT \ln f_i . \quad (5)$$

$A$  - chemical potential;  
 $R$  химический потенциал;

$P$  - potentiel (m) chimique;  
 $V$  - chemisches Potential (n).

**DAŽNIO EFEKTAS**, *Debajaus-Falkenhageno efektas, laidumo dispersija* – elektrolitų tirpalų elektrinio laidumo padidėjimas didelio dažnio ( $\sim 10^6$  Hz) kintamosios elektros srovės lauke. Šį efektą 1928 m. numatė P. Debajus ir H. Falkenhagenas. Vėliau jis buvo patvirtintas eksperimentiškai.

Praskiestuose tirpaluose  $\hat{\uparrow}$  *joninė atmosfera* susiformuoja per  $\sim 10^{-6}$  s. Jei elektrinio lauko dažnis tiek didelis, kad jonų svyravimų dažnis artimas šiai reikšmei, tai  $\hat{\uparrow}$  *centrinis jonas* tik svyruoja apie savo pusiausvirąją padėtį neišeidamas už joninės atmosferos ribų, ir joninės atmosferos simetrija išlieka nepažeista. Todėl išnyksta su joninės atmosferos simetriškumu susijęs  $\hat{\uparrow}$  *relaksacijos efektas*, ir elektrinis laidumas padidėja. Tuo tarpu  $\hat{\uparrow}$  *elektroforezinis efektas* išlieka.

$A$  - frequency effect;  
 $R$  - частотный эффект;

$P$  - effet (m) de frequency;  
 $V$  - Frequenzeffekt (m).

**DEBAJAUS EKRAVIMO SPINDULYS** – elektringosios dalelės elektrostatinio veikimo elektrolite nuotolis.

Kaip seka iš  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus-Hiukelio teorijos* (žr. (7) lygtį), elektrinio lauko potencialas  $\psi_k$ , kurį sukuria  $\hat{\uparrow}$  *centrinis jonas* nuotolyje  $r$ :

$$\psi_k = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (1)$$

čia  $\kappa^{-1}$  -  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus ekranavimo spindulys*.

Iš (1) lygties matyti, kad elektringosios dalelės sukuriamas potencialas greitai silpnėja (ekranuojamas), kai  $r > \kappa^{-1}$ .

Debajaus ekranavimo spindulio išraiška gaunama iš  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus-Hiukelio teorijos* (žr. (6) lygtį):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{2 e_0^2 N_A I}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{2 e_0 F I}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T N_A}{2 F^2 I}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon R T}{2 F^2 I}} \quad (2)$$

Iš (2) lygties matyti, kad  $\kappa^{-1}$  didėja temperatūrai kylant, nes šiluminis judėjimas ardo joninę atmosferą ir, tuo pačiu, mažina jos ekranuojantį veikimą. Be to,  $\kappa^{-1}$  didėja ir didėjant tirpalo dielektrinei skvarbai, nes silpnėja jon-joninė sąveika, ir esant didelei  $\epsilon$ , centrinis jonas nesugeba paskui save traukti joninės atmosferos. Taip pat  $\kappa^{-1}$  priklauso nuo elektringųjų dalelių koncentracijos ir krūvio, t.y. nuo  $\hat{\uparrow}$  *joninės jėgos* ( $I$ ). Didėjant  $I$  sumažėja atsumai tarp jonų ir ekranavimas sustiprėja, o  $\kappa^{-1}$  mažėja. Koncentracijos įtaka ypatingai stipriai pasireiškia daugiavalenčių jonų tirpaluose.

Elektrolitų tirpalų teorijoje vietoje “Debajaus ekranavimo spindulys” dažnai naudojamas terminas “joninės atmosferos spindulys”.

$A$  - Debye distance, Debye length, Debye (screening) thickness;  
 $R$  - дебаевский радиус, радиус Дебая;

$P$  - rayon (m) de Debye;

$V$  - Debye-Länge (f), Debye-Radius (m),  
 Debyescher (Abschirm)radius (m).

**DEBAJAUS-FALKENHAGENO EFEKTAS**  $\hat{\uparrow}$  *dažnio efektas*.

$A$  - Debye-Falkenhagen's effect;  
 $R$  - эффект Дебая-Фалькенгагена;

$P$  - effet (m) de Debye et Falkenhagen;  
 $V$  - Debye-Falkenhagen-Effekt (m).



**DEBAJAUS-HIUKELIO RIBINIS DĖSNIS** – ↑ *Debajaus-Hiukelio teorijos* pirmojo priartėjimo lygtis aktyvumo koeficientui apskaičiuoti.

*A* - Debye-Huckel's limiting law;  
*R* - предельный закон Дебая-Гюккеля;

*P* - loi (f) limite de Debye et Huckel;  
*V* - Debye-Hückelsches Grenzgesetz (n).

**DEBAJAUS-HIUKELIO TEORIJA** – stipriųjų elektrolitų tirpalų sąveikos tarp jonų teorija, įgalinanti apskaičiuoti jonų ↑ *aktyvumo koeficientą*. Pasiūlyta 1923 m. P. Debajaus ir E. Hiukelio. Šios teorijos prielaidos:

1. Elektrolitas visiškai disocijavęs į jonus. Tarp jonų veikia tik elektrostatinės sąveikos jėgos.
2. Priimama, kad ir jonų ↑ *aktyvumo koeficientas* priklauso tik nuo elektrostatinės sąveikos tarp jonų. Tokiu atveju *i*-tosios rūšies jonų ↑ *cheminio potencialo* realiajame ir idealiajame tirpale skirtumas yra lygus elektrostatinės sąveikos energijai (žr. ↑ *cheminis potencialas*, (5) lygtį):

$$g^* = RT \ln f_i; \quad (1)$$

3. Tirpale aplink kiekvieną laisvai pasirinktą joną, vadinamą ↑ *centrinio jonu*, susidaro ↑ *joninė atmosfera*, kurioje jonų pasiskirstymas aprašomas Bolcmano pasiskirstymu:

$$N_i = N_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Psi_k}{kT}\right); \quad (2)$$

čia:  $N_i$  - *i*-tosios rūšies jonų skaičius tūryje  $dV$ ;  
 $N_{i0}$  - *i*-tosios rūšies jonų skaičius visame tūryje;  
 $\Psi_k$  - centrinio jono elektrinis potencialas.

Kai nėra išorinio elektrinio lauko, joninė atmosfera yra rutulio formos ir jos krūvis lygus (bet priešingo ženklo) centrinio jono krūviui. Tada joninės atmosferos krūvio tankis ( $\rho$ ):

$$\rho = \sum N_i z_i e_0 = \sum N_{i0} z_i e_0 \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Psi_k}{kT}\right) \approx -\left(\frac{e_0^2}{kT} \sum N_{i0} z_i^2\right) \Psi_k. \quad (3)$$

Potencialas  $\Psi_k$  atstumu  $r$  nuo *i*-tojo centrinio jono surandamas išsprendus Puasono lygtį sferinėje koordinačių sistemoje:

$$\frac{d^2 \Psi_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi_k}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (4)$$

kuri įskaitant (3):

$$\frac{d^2 \Psi_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi_k}{dr} = \kappa^2 \Psi_k; \quad (5)$$

čia

$$\kappa^2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \sum N_{i0} z_i^2 = \frac{e_0^2 N_A \sum c_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} = \frac{2e_0^2 N_A I}{\varepsilon_0 \varepsilon k T}. \quad (6)$$

4. Tirpiklis yra ištisinė terpė, ir tirpalo dielektrinė skvarba yra lygi gryno tirpiklio dielektrinei skvarbai.
5. Iš visų jono savybių dėmesin priimamas tik jų krūvis, o antrajame priartėjime - dar ir jono spindulys.

### Pirmasis Debajaus-Hiukelio teorijos priartėjimas

Priėmus, kad jonai - taškiniai krūviai, (5) lygties sprendinys, t.y. elektrinio lauko potencialas  $\psi_k$ , kurį sukuria centrinis jonas nuotolyje  $r$ :

$$\psi_k = \frac{z_i e_0}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r} \exp(-\kappa r) \approx \frac{z_i e_0}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r} - \frac{z_i e_0}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon \kappa^{-1}}, \quad (7)$$

čia  $\kappa^{-1}$  - efektyvus joninės atmosferos spindulys arba *↑ Debajaus ekranavimo spindulys*.

Iš (7) lygties matyti, kad elektrinis potencialas atstume  $r$  susideda iš dviejų narių - centrinio jono indėlio (1-asis narys) ir joninės atmosferos indėlio (2-asis narys). Tuomet ir elektrostatinės sąveikos energija yra lygi sąveikos tarp centrinio jono ir joninės atmosferos energijai. Ji apskaičiuojama iš elektrinių darbų sumos ( $g^*$ ) atliekant pagal Borna (*↑ Borno modelis*) jono išelektrinimą vakuume ( $\psi_k = \frac{z_i e_0}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r}$ ), išelektrintų dalelių suartinimo, ir įelektrinimą tirpale (potencialas išreiškiamas (7) lygtimi). Šis darbas 1 moliui jonų yra:

$$g^* = -\frac{N_A \kappa (z_i e_0)^2}{8\pi \varepsilon \varepsilon_0}. \quad (8)$$

Turint omenyje (1) ir (8) lygtį, bei  $\kappa^{-1}$  išraišką (*↑ Debajaus ekranavimo spindulys*), i-tosios rūšies jonų aktyvumo koeficientas bus lygus:

$$\lg f_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (9)$$

čia 
$$A = \frac{e_0^2 N_A^{1/2}}{2,303 \cdot 4\pi \sqrt{2} (\varepsilon \varepsilon_0 k T)^{3/2}}.$$

Vandeniniuose tirpaluose, kai joninė jėga reiškiamą mol/l, 25 °C temperatūroje  $A=0,5093 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2}$ .

Naudojantis (9) lygtimi galima apskaičiuoti elektrolito vidutinį aktyvumo koeficientą (*↑ aktyvumo koeficientas*)  $f_{\pm}$ :

$$\lg f_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (10)$$

Debajaus-Hiukelio teorijos pirmasis priartėjimas gerai sutampa su eksperimentiniais  $f_{\pm}$ , kai koncentracija  $< 0,01$  mol/l.

### Antrasis Debajaus-Hiukelio teorijos priartėjimas

Priėmus dėmesin efektyviusius jonų spindulius ( $a$ ), gaunama tokia centrinio jono sukuriamo potencialo priklausomybė nuo atstumo  $r$ :

$$\psi_k = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(\kappa r)}{1 + \kappa a} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r} . \quad (11)$$

Šiuo atveju potencialą  $\psi_k$  taip pat galima išreikšti kaip centrinio jono ir joninės atmosferos indėlių sumą. Tik šiuo atveju joninės atmosferos spindulio prasmę turi narys  $(a + \kappa^{-1})$ .

Analogiškai (9) lygčiai ir, priėmus dėmesin, kad bendru atveju  $\hat{\uparrow}$  Debajaus ekranavimo spindulys priklauso nuo krūvio,  $i$ -tosios rūšies jonų aktyvumo koeficientas:

$$\lg f_i = - \frac{z_i^2 e_0^2}{2,303 \cdot 8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} , \quad (12)$$

čia  $B = \sqrt{\frac{2e_0^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$ .

Kai jono spindulys reiškiamas  $\text{\AA}$ , o joninė jėga mol/l, tai 25 °C temperatūroje  $B = 0,3287 \text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2}$ . Įvairių jonų spinduliai pateikiami lentelėje.

Analogiškai galima išreikšti ir vidutinį elektrolito aktyvumo koeficientą:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} . \quad (13)$$

Dydis  $a$  (13) lygtyje turi vidutinio jonų spindulio prasmę. Efektyvieji jonų spinduliai yra nuo 3,5 iki 9  $\text{\AA}$  dydžio, o daugumos jonų yra 3,5 - 5  $\text{\AA}$  dydžio, todėl dažnai priimama, kad sandauga  $Ba \approx 1$ , ir (13) lygtis užrašoma:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} . \quad (14)$$

1,1-tipo elektrolitų tirpalams vandenyje šį priartėjimą galima taikyti iki koncentracijos 0,1 - 0,3 mol/l.

Lentelė. Įvairių jonų spinduliai (*a*). Sudaryta pagal J.Kielland, *JACS* 59 (21937), 1675.

<b>JONAI</b>		<i>a</i> , Å
<b> Z =1</b>		
$H^+$		<b>9,0</b>
$(C_6H_5)_2CHCO_2^-$ , $(C_3H_7)_4N^+$		<b>8,0</b>
$(O_2N)_3C_6H_2O^-$ , $(C_3H_7)_3NH^+$ , $CH_3OC_6H_4CO_2^-$		<b>7,0</b>
$Li^+$ , $C_6H_5CO_2^-$ , $HOC_6H_4CO_2^-$ , $C_6H_5CH_2CO_2^-$ $CH_2=CHCH_2CO_2^-$ , $(CH_3)_2CHCH_2CO_2^-$ , $(CH_3CH_2)_4N^+$ , $(C_3H_7)_2NH_2^+$		<b>6,0</b>
$Cl_2CHCO_2^-$ , $Cl_3CCO_2^-$ , $(CH_3CH_2)_3NH^+$ , $(C_3H_7)NH_3^+$		<b>5,0</b>
$Na^+$ , $CdCl^+$ , $ClO_2^-$ , $IO_3^-$ , $HCO_3^-$ , $H_2PO_4^-$ , $HSO_3^-$ , $H_2AsO_4^-$ , $CH_3CO_2^-$ $Co(NH_3)_4(NO_2)_2^+$ , $ClCH_2CO_2^-$ , $(CH_3)_4N^+$ , $(CH_3CH_2)NH_2^+$ , $H_2NCH_2CO_2^-$		<b>4,5</b>
$^+H_3NCH_2CO_2H$ , $(CH_3)_3NH^+$ , $CH_3CH_2NH_3^+$		<b>4,0</b>
$OH^-$ , $F^-$ , $SCN^-$ , $OCN^-$ , $HS^-$ , $ClO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $BrO_3^-$ , $IO_4^-$ $MnO_4^-$ , $HCO_2^-$ , $H_2citrate^-$ , $CH_3NH_3^+$ , $(CH_3)_2NH_2^+$		<b>3,5</b>
$K^+$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $NO_2^-$ , $NO_3^-$		<b>3,0</b>
$Rb^+$ , $Cs^+$ , $NH_4^+$ , $Tl^+$ , $Ag^+$		<b>2,5</b>
<b> Z =2</b>		
$Mg^{2+}$ , $Be^{2+}$		<b>8,0</b>
$CH_2(CH_2CH_2CO_2^-)_2$ , $(CH_2CH_2CH_2CO_2^-)_2$		<b>7,0</b>
$Ca^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ $C_6H_4(CO_2^-)_2$ , $H_2C(CH_2CO_2^-)_2$ , $(CH_2CH_2CO_2^-)_2$		<b>6,0</b>
$Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $S^{2-}$ , $S_2O_4^{2-}$ , $WO_4^{2-}$ $H_2C(CO_2^-)_2$ , $(CH_2CO_2^-)_2$ , $(CHOHCO_2^-)_2$		<b>5,0</b>
$Pb^{2+}$ , $CO_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $MoO_4^{2-}$ , $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ $Fe(CN)_5NO^{2-}$ , $C_2O_4^{2-}$ , $Hcitrate^{2-}$		<b>4,5</b>
$Hg_2^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $S_2O_6^{2-}$ , $S_2O_8^{2-}$ , $SeO_4^{2-}$ , $CrO_4^{2-}$ , $HPO_4^{2-}$		<b>4,0</b>
<b> Z =3</b>		
$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Y^{3+}$ , $In^{3+}$ , <i>lanthanides</i>		<b>9,0</b>
<i>citrate</i> <sup>3-</sup>		<b>5,0</b>
$PO_4^{3-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$ , $Cr(NH_3)_6^{3+}$ , $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$		<b>4,0</b>
<b> Z =4</b>		
$Th^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Ce^{4+}$ , $Sn^{4+}$		<b>11,0</b>
$Fe(CN)_6^{4-}$		<b>5,0</b>

### Trečiasis (pusiauempirinis) Debajaus-Hiukelio teorijos priartėjimas

Lygtys (10) ir (13) arba (14) išreiškia tik aktyvumo koeficiento mažėjimą didėjant joninei jėgai. Aktyvumo koeficiento sumažėjimą ir padidėjimą keičiantis joninei jėgai (žr pav.  $\hat{\gamma}$  aktyvumo koeficientas) išreiškia empirinė lygtis, turinti trečiąjį narį ( $CI$ ):

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI; \quad (15)$$

čia  $C$  - empirinė konstanta.

Ši lygtis galioja iki keleto mol/l koncentracijų.

Bet kuris Debajaus-Hiukelio teorijos pagrindimas ir taikymo išplėtimas į didelių koncentracijų sritį, turi teoriškai pagrįsti koeficiento  $C$  fizikinę prasmę. Vienas iš tokių modelių yra  $\hat{\gamma}$  *Robinsono-Stokso modelis*.

$A$  - Debye-Huckel theory;  
 $R$  - теория Дебая-Гюккеля;

$P$  - theorie (f) de Debye et Huckel;  
 $V$  - Debye-Hückel Theorie(f).

**DEBAJAUS-ONZAGERIO TEORIJA** – teorija, aiškinanti praskiestų stipriųjų elektrolitų molinio (arba ekvivalentinio) laidžio priklausomybę nuo koncentracijos. Šią priklausomybę sąlygoja du efektai - elektroforezinis ir relaksacijos.

**Elektroforezinis efektas** – elektrolito laidumo sumažėjimas, kurį sąlygoja  $\hat{\gamma}$  *centrinio jono* ir  $\hat{\gamma}$  *joninės atmosferos* judėjimas elektriniame lauke skirtingomis kryptimis.

Šis skirtingo ženklo krūvių judėjimas į priešingas puses sukelia papildomą trintį, kuri ir mažina jonų judėjimo greitį, o tuo pačiu ir elektrolito elektrinį laidį.

Šį efektą kiekybiškai galima įvertinti iš  $\hat{\gamma}$  *jono judrio*, esant begaliniam praskiedimui ( $\hat{\gamma}$  *ekvivalentinis laidis*), atėmus joninės atmosferos judrį ir priimant, kad tokiu pačiu dydžiu sumažėja maksimalus jono judėjimo greitis. Joninės atmosferos judris ( $U_{atm}$ ) gaunamas iš lygtį:

$$U_i = \frac{z_i e_0}{6 \pi \eta r_i} = \frac{z_i F}{6 \pi \eta N_A r_i}$$

vietoje rutulio spindulio ( $r_i$ ) įrašant joninės atmosferos spindulio išraišką: arba ( $\kappa^{-1}$ ) -  $\hat{\gamma}$  *Debajaus ekranavimo spindulys*, arba  $(a + \kappa^{-1})$  -  $\hat{\gamma}$  *Debajaus-Hiukelio teorija*, antrasis

priartėjimas. Priimama, kad tokiu pačiu dydžiu sumažėja ir jonų judriai. Šis sumažėjimas išreiškiamas:

$$-\Delta U_{i,e} = \frac{z_i F}{6\pi\eta N_A \kappa^{-1}}. \quad (1 \text{ a})$$

čia  $\kappa^{-1}$  -  $\hat{\uparrow}$  Debajaus ekranavimo spindulys.

Kai tirpalams galioja  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teorijos antrasis priartėjimas, tai lygtyje (1 a) vietoje  $\kappa^{-1}$  įrašomas dydis  $(a+\kappa^{-1})$ , ir gauname:

$$-\Delta U_{i,e} = \frac{z_i F^2}{6\pi\eta N_A} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (1 \text{ b})$$

Didėjant elektrolito koncentracijai arba  $\hat{\uparrow}$  joninei jėgai, joninės atmosferos tankis didėja, spindulys mažėja, ir elektroforezinis efektas stiprėja.

**Relaksacijos efektas** – elektrolito laidumo sumažėjimas sąlygojamas  $\hat{\uparrow}$  joninės atmosferos sferinės simetrijos atkūrimo baigtiniu laiku (relaksacijos laiku), kai veikiant išoriniam elektriniam laukui,  $\hat{\uparrow}$  centrinis jonas pasislenka į naują padėtį. Kai centrinis jonas yra ne joninės atmosferos centre, jėgų atstojamoji nelygi nuliui, ir reikia tam tikro laiko, kad atsistatytų joninės atmosferos simetrija. Tada centrinį joną ima veikti elektrinė jėga, mažinanti  $\hat{\uparrow}$  jonų judrį. Tai tolygu išorinio elektrinio lauko ( $E$ ) susilpnėjimui dydžiu ( $\Delta E$ ). Santykinis relaksacinio lauko stiprumas ( $\Delta E/E$ ) nusakomas Debajaus-Onzagerio lygtimi, kuri labai praskiestiems tirpalams:

$$-\frac{\Delta E}{E} = \frac{|z_+ z_-| F^2}{12 \pi N_A \varepsilon_0 \varepsilon RT} \cdot \frac{q}{(1 + \sqrt{q}) \kappa^{-1}}, \quad (2 \text{ a})$$

$$\text{čia } q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}}{|z_-| \lambda_{\infty,+} + z_+ \lambda_{\infty,-}}. \quad (3)$$

Iš (3) lygties matyti, kad simetriniams elektrolitams ( $\hat{\uparrow}$  binarinis elektrolitas)  $q=0,5$ .

Kai tirpalams galioja  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teorijos antrasis priartėjimas, tai lygtyje (2 a) vietoje  $\kappa^{-1}$  įrašomas dydis  $(a+\kappa^{-1})$ , ir gauname:

$$-\frac{\Delta E}{E} = \frac{|z_+ z_-| F^2}{12 \pi N_A \varepsilon_0 \varepsilon RT} \cdot \frac{q}{(1 + \sqrt{q})} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a}. \quad (2 \text{ b})$$

Didėjant elektrolito koncentracijai arba  $\hat{\uparrow}$  joninei jėgai, joninės atmosferos tankis didėja, spindulys mažėja, ir relaksacijos efektas stiprėja.

Idealiajame tirpale  $\hat{\uparrow}$  jonų judris susijęs su  $\hat{\uparrow}$  jonų ekvivalentiniu laidumu:

$$\lambda_{i,\infty} = F U_{i,\infty} \quad (4)$$

čia:  $\lambda_{i,\infty}$  - jonų ekvivalentinis laidis begaliniame praskiedime;  
 $U_{i,\infty}$  - jono judris begaliniame praskiedime.

Realiajame tirpale jono judris skiriasi nuo jo judrio idealiajame tirpale dėl elektroforezinio efekto dydžiu  $\Delta U_{i,e}$  ir lygus  $U_{i,\infty} + \Delta U_{i,e}$ . Be to, realiajame tirpale išorinio elektrinio lauko stiprumas ( $E$ ) dėl relaksacinio efekto pasikeičia dydžiu  $\Delta E$ . Suminis elektrinio lauko stiprumas bus  $(E + \Delta E)$ . Šio efekto pasėkoje elektrinis laidumas, kuris skaičiuojamas vienetiniam lauko stiprumui, pasikeis dydžiu  $(E + \Delta E)/E$ . Kadangi relaksacijos efektas veikia ir centrinio jono greitį, ir joninės atmosferos greitį, todėl turi sumažėti ir elektroforezinis efektas. Priimant dėmesin abu efektus, jonų ekvivalentinius laidumus galima išreikšti:

$$\lambda_+ = F \left( U_{+, \infty} + \Delta U_{+, e} \right) \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right), \quad (5)$$

$$\lambda_- = F \left( U_{-, \infty} + \Delta U_{-, e} \right) \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right), \quad (6)$$

o elektrolito ekvivalentinis laidis ( $\Lambda$ ):

$$\begin{aligned} \Lambda = \lambda_+ + \lambda_- &= F \left( U_{+, \infty} + \Delta U_{+, e} + U_{-, \infty} + \Delta U_{-, e} \right) \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \approx \\ &\approx F \left[ \left( U_{+, \infty} + U_{-, \infty} \right) \left( 1 + \frac{\Delta E}{E} \right) + \Delta U_{+, e} + \Delta U_{-, e} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Priėmus dėmesin (1b), (2 b), galima išreikšti atitinkamus jonų ekvivalentinius laidumus ir elektrolito ekvivalentinį laidį:

$$\lambda_+ = \lambda_{+, \infty} - \left( \lambda_{+, \infty} \frac{|z_+ z_-| F^2}{12 \pi N_A \varepsilon_0 \varepsilon R T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{z_+ F^2}{6 \pi N_A \eta} \right) \frac{\kappa}{1 + \kappa a}; \quad (8)$$

$$\lambda_- = \lambda_{-, \infty} - \left( \lambda_{-, \infty} \frac{|z_+ z_-| F^2}{12 \pi N_A \varepsilon_0 \varepsilon R T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{z_- F^2}{6 \pi N_A \eta} \right) \frac{\kappa}{1 + \kappa a}; \quad (9)$$

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \left( \Lambda_\infty \frac{|z_+ z_-| F^2}{12 \pi N_A \varepsilon_0 \varepsilon R T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{(z_+ + |z_-|) F^2}{6 \pi N_A \eta} \right) \frac{\kappa}{1 + \kappa a}, \quad (10)$$

čia  $\Lambda_\infty$  - elektrolito ekvivalentinis laidis begaliniame praskiedime.

Turint omenyje  $\kappa^{-1}$  priklausomybę nuo  $\uparrow$ joninės jėgos, (8)-(10) lygtis galima perrašyti kitaip. Pvz., (10) lygtį:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (B_1 \Lambda_{\infty} + B_2) \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} ; \quad (11)$$

čia:  $B_1 = \frac{|z_+ z_-| F^3}{3\pi N_A (2\varepsilon_0 \varepsilon RT)} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} ; \quad B_2 = \frac{(z_+ + |z_-|) F^3}{6\pi N_A \eta} \cdot \sqrt{\frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon RT}} ;$   
*Ba* - žr.  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorija* (antrasis priartėjimas).

Kai  $\Lambda$  išreiškiama  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-2}$ , o  $I$  - mol/l, 1,1- tipo elektrolitui 25 °C temperatūroje  $B_1 = 0,2300$ ;  $B_2 = 60,65$ .

1,1-tipo elektrolitui (10) arba (11) lygtis galioja iki koncentracijų 0,1 mol/l.

Labai praskiestuose tirpaluose (kai galioja  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorijos* pirmasis priartėjimas), elektroforezinį efektą nusako (1a) lygtis, o relaksacijos - (2 a) lygtis ir pvz., (10) lygtis užrašoma:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (B_1 \Lambda_{\infty} + B_2) \sqrt{c} . \quad (12)$$

Gauname  $\uparrow$  *Onzagerio lygtį*.

*A* - Debye-Onsager theory;  
*R* - теория Дебая-Онзагера;

*P* - theory (f) de Debye et Onsager;  
*V* - Debye-Onsager Theorie (f).

## DIELEKTRINĖ SKVARBA $\uparrow$ santykinė dielektrinė skvarba.

*A* - dielectric constant, permittivity;  
*R* - диэлектрическая проницаемость;

*P* - constante (f) dielectrique, permittivite (f);  
*V* - Dielektrizitätskonstante (f), Permittivität (f).

**DIFUZIJA** – savaiminis dalelių koncentracijos išsilyginimas arba medžiagos pasklidimas tam tikroje terpėje, arba susiliečiančiose terpėse užimant visą tūrį. Difuziją sukelia  $\uparrow$  *cheminio potencialo* gradientas. Cheminio potencialo gradientą tirpaluose, o tuo pačiu ir difuziją, gali sukelti išorinis elektrinis laukas ( $\uparrow$  *elektrodifuzija*), temperatūrų skirtumas ( $\uparrow$  *termodifuzija*).

Skysčiuose ir kietuosiuose kūnuose difuzija vyksta peršokant dalelei iš vienos padėties į kitą. Atstumai tarp šių padėčių maždaug lygūs tarpmolekuliniams atstumams. Kad galėtų įvykti dalelės peršokimas iš vienos padėties į kitą, turi įvykti dalelės aplinkos pertvarka, kuriai būtinas tam tikras energijos  $E_D^*$  (difuzijos aktyvacijos energija) perteklius. Po peršokimo į



naują padėtį dalelė atsiranda energiška palankesnėje padėtyje, o išsiskirianti energija išsisklaido aplinkoje.

Jei sistemoje, kurią sudaro  $n$  komponentų, vyksta visų komponentų koncentracijų išsilyginimas, tai kiekvieno komponento difuzijos srautas priklauso nuo visų kitų komponentų koncentracijų gradiento. Jonų difuzija elektrolitų tirpaluose pasižymi tam tikrais ypatumais. Pavyzdžiui, jei turime visiškai disocijavusį 1,1 - tipo elektrolito tirpalą, tai katijonai ir anijonai jame judės nepriklausomai vienas nuo kito koncentracijos mažėjimo kryptimi. Tačiau, jei  $\uparrow$  jonų judriai yra skirtingi, tai jonas, kurio judris didesnis, aplenks lėtesnį joną. Tarp jonų bus sukuriamas elektrinis laukas ir atsiras  $\uparrow$  difuzinis potencialas, kuris padidins lėtesnio jono ir sumažins greitesnio jono judėjimo greičius. Taip jonų judėjimo greičiai susilygina ir išpildoma tirpalo elektroneutralumo sąlyga.

Kadangi difuzijos metu katijonai ir anijonai juda viena kryptimi, todėl  $\uparrow$  joninės atmosferos simetriškumas nesuardomas, ir relaksacijos efektas nepasireiškia, bet išlieka nežymus elektroforezinis efektas ( $\uparrow$  Debajaus-Onzagerio teorija).

Difuzijos greitį apibūdina  $\uparrow$  difuzijos koeficientas, o difuzijos kinetinius dėsningumus kiekybiškai nusako  $\uparrow$  Fiko dėsniai.

$A$  - diffusion;  
 $R$  - диффузия;

$P$  - diffusion ( $f$ );  
 $V$  - Diffusion ( $f$ ).

**DIFUZIJS KOEFICIENTAS** – dydis, skaitine verte lygus medžiagos kiekiui, difunduojančiam per vienetinį laiką pro vienetinį plotą, kai koncentracijos gradientas lygus 1. SI vienetų sistemoje difuzijos koeficiento dimensija  $m^2/s$ , o jonų ir molekulių (išskyrus polimolekules) difuzijos koeficientas  $D \sim 10^{-9} \div 10^{-8} m^2/s$  eilės.

Tirpaluose difuzijos koeficientas priklauso nuo difunduojančios dalelės ir terpės savybių, temperatūros.

Lygtis, susiejanti dalelės difuzijos koeficientą su terpės klampa ( $\eta$ ), difunduojančios dalelės spinduliu ( $r_i$ ) ir temperatūra gaunama iš  $\uparrow$  Stokso dėsnio:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} . \quad (1)$$

Elektrolitų tirpaluose  $i$ -tos rūšies jonų difuzijos koeficientą galima susieti su  $\uparrow$  jonų judriais ( $U_i$ ). Šį ryšį nusako  $\uparrow$  Nernsto-Einšteino lygtis:

$$D_i = \frac{U_i kT}{|z_i| e_0} = \frac{U_i RT}{|z_i| F} \quad (2)$$

Kadangi jonų judriai susieti su jonų  $\hat{\lambda}$  ekvivalentiniu laidumu ( $\lambda_i$ ), tai ir (2) lygtimi nusakomą difuzijos koeficientą galima susieti su šiuo parametru:

$$D_i = \frac{\lambda_i RT}{|z_i| F^2} \quad (3)$$

Elektrolito difuzijos koeficientas ( $D_{\pm}$ ) priklauso nuo katijonų ir anijonų difuzijos koeficientų (atitinkamai  $D_+$  ir  $D_-$ ). Šiuo atveju katijonų ir anijonų difuzijos srautai sumuojami, ir gauname:

$$D_{\pm} = \frac{D_+ D_- (z_+ + |z_-|)}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \quad (4)$$

Jei  $D_i$  išraiškas, nusakomas (2) arba (3) lygtimi, įrašysime į (4) lygtį, gausime Nernsto formulę:

$$D_{\pm} = \frac{RT U_+ U_- (z_+ + |z_-|)}{F (U_+ + U_-)} = \frac{RT \lambda_+ \lambda_- (z_+ + |z_-|)}{F^2 (\lambda_+ + \lambda_-)} \quad (5)$$

Difuzijos koeficiento priklausomybė nuo temperatūros išreiškiama lygtimi, analogiška Arenijaus lygčiai:

$$D = D_0 \exp(-E_D^* / RT), \quad (6)$$

čia:  $E_D^*$  - difuzijos proceso aktyvacijos energija;  
 $D_0$  - koeficientas, priklausantis nuo tirpiklio molekulių tarpusavio dūžių skaičiaus.

$A$  - diffusion coefficient;

$P$  - coefficient (m) de diffusion;

$R$  - коэффициент диффузии;

$V$  - Diffusionskoeffizient (m).

**DIFUZINIS POTENCIALAS** – potencialas, atsirandantis dviejų besiliečiančių elektrolitų tirpalų riboje. Jo atsiradimas susijęs su tuo, kad besiliečiančių tirpalų jonų judėjimo per sąlyčio ribą greičiai yra skirtingi. Atsiradęs difuzinis potencialas stabdo greitesnius jonus ir pagreitina lėtesnius.

Matuojant elektrodų potencialus difuzinis potencialas arba pašalinamas, arba apytikriai apskaičiuojamas. Tiksliai apskaičiuoti negalima, kadangi sunku įvertinti jonų  $\hat{\lambda}$  aktyvumo koeficientus, ypač nežinant jų pasisikirstymo tirpalų sąlyčio zonoje.

Jei sąlytyje yra vieno ir to paties elektrolito, bet skirtingų koncentracijų  $I$  ir  $II$  praskiesti tirpalai, o jonų  $\hat{\lambda}$  pernašos skaičiai  $t_+$  ir  $t_-$  nepriklauso nuo koncentracijos (t.y. abiejuose tirpaluose  $I$  ir  $II$  yra vienodi), tai difuzinis potencialas:

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \left( \frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{a_I}{a_{II}}, \quad (1)$$

čia  $a_I, a_{II}$  - vidutiniai jonų aktyvumai tirpaluose I ir II.

Difuzinį potencialą galima susieti ir su kitais dydžiais: jonų  $\uparrow$  ekvivalentiniais laidumais ir jonų  $\uparrow$  difuzijos koeficientais.  $\uparrow$  Binarinių elektrolitų atveju:

$$\varphi_d = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} = \frac{D_- - D_+}{D_- + D_+} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}}. \quad (2)$$

Kai ribojasi du to paties elektrolito, bet skirtingų koncentracijų tirpalai, o elektrodai grįžtami anijono atžvilgiu, tai:

$$\varphi_d = - \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}}. \quad (3)$$

čia  $\lambda_-, \lambda_+, D_-, D_+$  - atitinkamai jonų ekvivalentiniai laidumai ir difuzijos koeficientai, kai tirpalų aktyvumai  $a_I$  ir  $a_{II}$ .

Iš (1)-(3) lygčių matyti, kad jei anijonų ir katijonų ekvivalentiniai laidumai, arba difuzijos koeficientai, arba pernašos skaičiai vienodi, tai  $\varphi_d = 0$ . Pvz., KCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  tirpaluose:  $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 73,5$ ;  $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 71,44$ ;  $\lambda_{\text{K}^+} = 73,52$ ;  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76,34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Kai sąlytyje yra du vienodos koncentracijos, bet skirtingų elektrolitų turinčių vieną bendrą joną, tirpalai, tai difuzinį potencialą galima apskaičiuoti naudojantis Hendersono ir Planko lygtimi:

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Lambda_I}{\Lambda_{II}}, \quad (4)$$

čia  $\Lambda_I, \Lambda_{II}$  - elektrolitų I ir II ekvivalentiniai laidžiai.

Difuzinio potencialo skaitinė vertė nuo kelių iki keliasdešimt milivoltų. Jį sumažinti galima perskyrus besiliečiančius tirpalus  $\uparrow$  druskų tilteliu.

*A* - diffusion potential, liquid junction potential;

*R* - диффузионный потенциал;

*P* - potentiel (m) de junction, potentiel (m) de diffusion;

*V* - Diffusionspotential (n), Flüssigkeits-Grenzschichtpotential (n), Grenzschicht-Diffusionspotential (n), Flüssigkeitsbrückenpotential (n).

**DISOCIACIJA**  $\uparrow$  elektrolitinė disociacija.

*A - dissociation;*  
*R - диссоциация;*

*P - dissociation (f);*  
*V - Dissoziation (f).*

## **DISOCIACIJOS KONSTANTA** ↑ *elektrolitinės disociacijos konstanta.*

*A - dissociation constant;*  
*R - константа диссоциация;*

*P - constante (f) de dissociation (f);*  
*V - Dissoziations konstante. (f)*

## **DISOCIACIJOS LAIPSNIS** ↑ *elektrolitinės disociacijos laipsnis.*

*A - degree of dissociation;*  
*R - степень диссоциация;*

*P - degree (m) de dissociation;*  
*V - Dissoziationsgrad (m).*

**DRUSKŲ HIDROLIZĖ** – ištirpintos druskos grįžtamoji cheminė reakcija su vandeniu.

Druskos yra joniniai junginiai, ir vandeniniuose tirpaluose pilnai disocijuoja į jonus. Hidrolizė vyksta tuo atveju, kai jonai, reaguodami su vandeniu, sudaro silpnuosius elektrolitus, kurie tirpale gali egzistuoti tik pusiausvyroje su nedisocijuotomis molekulėmis. Šios reakcijos metu susidarę hidroksido arba hidroksonio jonai pastumia vandens joninę pusiausvyrą. Išskiriami šie druskų hidrolizės atvejai.

### **1. Stiprios rūgšties ir silpnos bazės druskos (BHR tipo) hidrolizė**

Tokia druska (pvz.,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) tirpale disocijuoja sudarydama  $\text{BH}^+$  katijoną (sudaro silpną bazę  $B$ ) ir anijoną  $R^-$ . Katijonas  $\text{BH}^+$  tirpale gali egzistuoti tik būdamas pusiausvyroje su nedisocijuota konjuguota baze, todėl vyksta cheminė reakcija su vandeniu:



Kaip matyti iš (1) lygties, tokių tirpalų terpė yra rūgštinė, nes susidaro  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonai. Šios reakcijos pusiausvyros konstanta vadinama hidrolizės konstanta. Ją dar galima susieti su bazės disociacijos konstanta ( $K'_B$ ) ir vandens disociacijos konstanta ( $K'_W$ ) (apie pastarąsias ↑ *elektrolitinės disociacijos konstanta*). Kadangi vandens koncentracija praktiškai nesikeičia, tai hidrolizės konstantą ( $K'_h$ ) galima išreikšti:

$$K'_h = \frac{[B][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K'_W}{K'_B} \quad (2)$$

Tirpalo pH priklausomybę nuo druskos koncentracijos ( $c_{dr}$ ) galima apskaičiuoti naudojantis (2) lygtimi, materialinio balanso lygtimi (↑ *joninė pusiausvyra*):

$$c_{dr} = [R^-] = [BH^+] + [B], \quad (3)$$

bei elektroneutralumo sąlygos ( $\uparrow$ joninė pusiausvyra) išraiška, kuri esant  $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ :

$$[R^-] = [BH^+] + [H_3O^+]. \quad (4)$$

Tuomet gauname, kad:

$$[H_3O^+] = \frac{-K'_W + \sqrt{(K'_W)^2 + 4K'_W K'_B c_{dr}}}{2K'_B}. \quad (5)$$

Kai  $c_{dr} \gg K'_W/4K'_B$ , tai (5) lygtis:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{c_{dr} K'_W}{K'_B}}; \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK'_B - \frac{1}{2} \lg c_{dr}. \quad (6)$$

Jei  $K'_h$  - maža, tai tirpalas yra beveik neutralus, ir skaičiuojant reikia atsižvelgti į hidroksonio ir hidroksido jonų susidarymą disocijuojant vandeniui. Tokiu atveju (4) lygtis perrašoma:

$$[R^-] + [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]. \quad (7)$$

Skirtumas  $[R^-] - [BH^+] = [B]$  ir  $[B] = [H_3O^+] - [OH^-]$ . Tada iš (3) lygties seka, kad  $[BH^+] \approx c_{dr}$ , ir iš (2) gauname, kad:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_W (K'_B + c_{dr})}{K'_B}}. \quad (8)$$

## 2. Stiprios bazės ir silpnos rūgšties druskos (KA tipo) hidrolizė

Tokia druska (pvz.,  $KCH_3COO$ ) tirpale disocijuoja sudarydama  $K^+$  katijoną ir anijoną  $A^-$ . Anijonas  $A^-$  tirpale gali egzistuoti tik būdamas pusiausvyroje su nedisocijuota rūgštimi, todėl vyksta cheminė reakcija su vandeniu:



ir tokių tirpalų terpė yra šarminė, nes susidaro  $OH^-$  jonai. Šios reakcijos pusiausvyros konstanta taip pat vadinama hidrolizės konstanta. Ją galima susieti su rūgšties disocijacijos konstanta ( $K'_R$ ) ir vandens disocijacijos konstanta ( $K'_W$ ) (apie pastarąsias  $\uparrow$  *elektrolitinės disocijacijos konstanta*). Kadangi vandens koncentracija praktiškai nesikeičia, tai hidrolizės konstantą ( $K'_h$ ) galima išreikšti:

$$K'_h = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{K'_W}{K'_A}. \quad (10)$$

Tirpalo pH priklausomybę nuo druskos koncentracijos ( $c_{dr}$ ) galima apskaičiuoti naudojantis (10) lygtimi, tokia materialinio balanso lygtimi ( $\hat{\uparrow}$ joninė pusiausvyra):

$$c_{dr} = [K^+] = [HA] + [A^-], \quad (11)$$

bei elektroneutralumo sąlygos ( $\hat{\uparrow}$ joninė pusiausvyra) išraiška, kuri esant  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$ :

$$[A^-] + [OH^-] = [K^+]. \quad (12)$$

Tuomet gauname, kad:

$$[H_3O^+] = \frac{2K'_A K'_W}{-K'_W + \sqrt{(K'_W)^2 + 4K'_W K'_A c_{dr}}}. \quad (13)$$

Atskiriems atvejams, galima užrašyti lygtis, analogiškas (5) - (8). Kai  $c_{dr} \gg K'_W/4K'_R$ , tai:

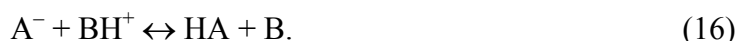
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_W K'_A}{c_{dr}}}; \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK'_A + \frac{1}{2} \lg c_{dr}. \quad (14)$$

Jei  $K'_h$  - maža, tai tirpalas yra beveik neutralus, ir reikia atsižvelgti į hidroksonio ir hidroksido jonų susidarymą disocijuojant vandeniui. Todėl, analogiškai (8) lygčiai, gauname:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_R K'_W}{(K'_R + c_{dr})}}. \quad (15)$$

### 3. Silpnos bazės ir silpnos rūgšties druskos (BHA tipo) hidrolizė

Tokios druskos (pvz.,  $NH_4CH_3COO$ ) tirpale vyksta protono mainai tarp jono  $A^-$  (su rūgštimi  $HA$  konjuguota bazė) ir  $BH^+$  (su baze  $B$ ) -  $\hat{\uparrow}$ Brionstedo teorija:



$K_h$  taip pat galima susieti su  $K'_A$ ,  $K'_B$  ir  $K'_W$ :

$$K'_h = \frac{[HA][B]}{[A^-][BH^+]} = \frac{K'_W}{K'_A K'_B} \quad (17)$$

Į  $K'_h$  išraišką tiesiogiai  $[H_3O^+]$  arba  $[OH^-]$  neįeina. Tokių druskų tirpalų pH priklauso nuo  $K'_A$  ir  $K'_B$  skaitinių verčių. Kai  $[B] \approx [HA]$ , o  $[A^-] \approx [BH^+] \approx c_{dr}$ :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K'_A K'_W}{K'_B}}; \quad pH = 7 + \frac{1}{2} (pK'_A - pK'_B), \quad (18)$$

t.y. tirpalų pH nepriklauso nuo druskos koncentracijos.

*A* - hydrolysis of salts;  
*R* - гидролиз солей,

*V* - Saltzhydrolyse  
*P* - hydrolyse (f) des sels

**DRUSKŲ TILTĖLIS** – koncentruotas druskos, kurios anijonų ir katijonų judriai maždaug vienodi, tirpalas, skiriantis dviejų elektrolitų tirpalus. Druskų tiltelis naudojamas  $\uparrow$  difuzinio potencialo pašalinimui.

Laboratorijose, paprastai, tai U pavidalo vamzdelis, užpildytas KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> koncentruotu (paprastai -sočiuoju) tirpalu ir įmerktas į perskiriamus tirpalus. Jo galai užkemšami akyta medžiaga (pavyzdžiui, standžiai susuktu filtravimo popieriumi). Kartais, naudojimo patogumui, druska ištirpinama agarų gelyje. Kai jis atskiria vieną tirpalą, kuriame elektrodo potencialas grįžtamas katijonų atžvilgiu, nuo kito, kuriame elektrodo potencialas grįžtamas anijonų atžvilgiu (pvz., palyginamasis AgCl arba kalomelio elektrodas), tai priešinguose druskos tiltelio galuose atsirandantys  $\uparrow$  difuziniai potencialai (žr. (2) ir (3) lygtį), yra maždaug vienodi, bet priešingo ženklo, ir jie vienas kitą panaikina.

*A - salt bridge;*  
*R - солевой мостик;*

*P - pont (m) de sel;*  
*V - Salzbrücke (f), Salzheber (m).*

### **EFEKTYVIOJI KONCENTRACIJA** $\uparrow$ *aktyvumas.*

*A - effective concentration;*  
*R- эффективная концентрация;*

*P - concentration (f) efficace;*  
*V - effektive Konzentration (f).*

**EKVIVALENTINIS LAIDIS** – tirpalo tūrio, kuriame ištirpintas 1 ekvivalentų molis medžiagos, laidumas, kai atstumas tarp elektrodų 1 m (dimensija S·m<sup>2</sup>·ekv<sup>-1</sup>). Kad nereikėtų operuoti mažais skaičiais, ekvivalentinis laidis paprastai reiškiamas 10<sup>4</sup> mažesniais vienetais (S·cm<sup>2</sup>·ekv<sup>-1</sup>).

Elektrolito ekvivalentinis laidis ( $\Lambda$ ) apskaičiuojamas iš  $\uparrow$  savitojo laidžio ( $\chi$ ), ir jei išreiškiamas S·m<sup>2</sup>·ekv<sup>-1</sup>, o koncentracija ( $c$ ) ekv·m<sup>-3</sup>, tai:

$$\Lambda = \frac{\chi}{c} = \chi V, \quad (1a)$$

o jei išreiškiamas S·cm<sup>2</sup>·ekv<sup>-1</sup>, ir koncentracija ekv·l<sup>-1</sup>, tai:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{c} = 1000 \cdot \chi V. \quad (1b)$$

čia  $V$  - tirpalo tūris, kuriame ištirpinta 1 ekvivalentų molis medžiagos.

Kaip seka iš (1 a-b) lygčių, stipriųjų elektrolitų ekvivalentinis laidis neturėtų priklausyti nuo koncentracijos. Tačiau skiedžiant tirpalą ekvivalentinis laidis didėja (žr. pav.)

iki tam tikros ribos  $\Lambda_{\infty}$  (ekvivalentinis laidis begaliniame praskiedime). Labai praskiestuose tirpaluose galioja  $\uparrow$  Kolraušo nepriklausomojo jonų judėjimo dėsnis, t.y.  $\Lambda_{\infty}$  yra lygus katijonų ( $\lambda_{+, \infty}$ ) ir anijonų ( $\lambda_{-, \infty}$ ) joninų ekvivalentinių laidžių sumai:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty} \quad (2)$$

Be to, labai praskiestuose tirpaluose ši priklausomybė yra tiesinė ir nusakoma empiriniu Kolraušo "kvadratinės šaknies" dėsniu:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}; \quad (3)$$

čia:  $A$  - eksperimentinė konstanta.

Teoriškai ekvivalentinio laidžio priklausomybę nuo koncentracijos pagrindžia  $\uparrow$  Debajaus-Onzagerio teorija.

Silpnųjų elektrolitų praskiestų tirpalų ekvivalentinis laidis priklauso nuo  $\uparrow$  disociacijos laipsnio  $\alpha$ :

$$\Lambda = \alpha(\lambda_{+} + \lambda_{-}). \quad (4)$$

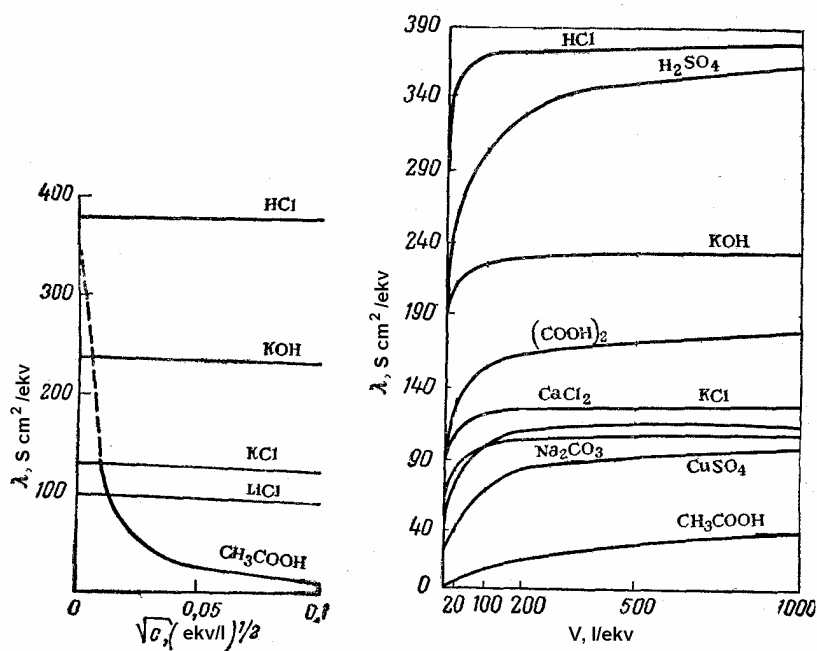
Esant begaliniam praskiedimui plačiame temperatūrų intervale daugeliui elektrolitų galioja  $\uparrow$  Valdeno taisyklė.

Dažnai vietoje ekvivalentinio laidžio sąvokos vartojama  $\uparrow$  molinio laidžio sąvoka ( $\Lambda^*$ ), kuri susijusi su ekvivalentiniu laidumu:

$$\Lambda^* = z_{+} \nu_{+} \Lambda = |z_{-}| \nu_{-} \Lambda \quad (5)$$

Šiuo atveju koncentracija turi būti išreikšta arba  $\text{mol m}^{-3}$ , arba  $\text{mol l}^{-1}$ .





Pav. Ekvivalentinio laidžio priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos.

*A* - equivalent conductance, equivalent conductivity;  
*R* - эквивалентная проводимость;

*P* - conductivite (f) equivalente;  
*V* - Äquivalentleitfähigkeit (f).

## EKVIVALENTINIS LAIDIS BEGALINIAME PRASKIEDIME ↑ ekvivalentinis laidis.

**ELEKTRINIS DIPOLIS** – sistema, sudaryta iš dviejų absoliutine verte vienodų, bet priešingų ženklų taškinių elektros krūvių, nutolusių vienas nuo kito daug mažiau, nei atstumas tarp šios sistemos centro ir nagrinėjamo elektros lauko taško. Atstumas tarp krūvių vadinamas petimi. Elektrinį dipolį apibūdina dipolinis momentas - vektorinis dydis, lygus dipolio teigiamo elektros krūvio ir jo peties sandaugai.

Daugelio medžiagų molekulės galima laikyti elektriniu dipoliu. Paprastai, tai molekulė sudaryta iš dviejų skirtingų krūvio ženklų jonų.

*A* - electric dipole;  
*R* - электрический диполь;

*P* - dipole (m) d'electricque;  
*V* - elektrischer Dipol (m).

**ELEKTROCHEMINIS POTENCIALAS** – intensyvusis termodinaminis parametras, apibūdinantis makroskopinės sistemos fazinę ir cheminę pusiausvyrą, dalyvaujant įkrautoms dalelėms.

Komponento elektrocheminį potencialą ( $\bar{\mu}_i$ ) galima išreikšti analogiškai, kaip ir  $\uparrow$  cheminį potencialą, įvedant elektrocheminę laisvąją Gibso energiją ( $m = kjt = kQ$ ), kurios pilnasis diferencialas:

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i ; \quad (1)$$

čia:  $S$  - entropija;  
 $V$  - sistemos tūris;  
 $\varphi$  - sistemos dalies, kurioje yra  $i$ -tosios rūšies jonai, elektrinis potencialas;  
 $\mu_i$  - sistemos cheminis potencialas.  
 $N_i$  - dalelių skaičius.

Kaip ir cheminio potencialo atveju, galima užrašyti:

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{n_{j \neq i}, T, p} . \quad (2)$$

Iš (1) ir (2) lygčių seka, kad:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi , \quad (3)$$

o elektrocheminio potencialo gradientas:

$$\text{grad} \bar{\mu}_i = \text{grad} \mu_i + z_i F \text{grad} \varphi . \quad (4)$$

Sistema bus pusiausvyroje, ir  $i$ -tojo komponento pasiskirstymas tirpale nesikeis, jei  $\text{grad} \bar{\mu}_i = 0$ . Šią sąlygą atitiks:

$$\text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi , \quad (5)$$

t.y. abiejų (cheminio ir elektrinio potencialų) gradientų abipusė kompensacija. Kaip rodo (4) ir (5) lygtys, elektrocheminį potencialą negalima tiesiogiai išskirti į cheminę ir elektrinę dalis.

Elektringoji dalelė yra pusiausvyroje tarp dviejų fazių  $\alpha$  ir  $\beta$ , kai  $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$ . Dalelės perkėlimo iš fazės  $\alpha$  į fazę  $\beta$  darbas:

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta - z_i F (\varphi^\alpha - \varphi^\beta) , \quad (6)$$

t.y. šiuo atveju cheminis ir elektrinis darbai atliekami vienu metu, ir įvertinti galima tik suminį efektą, o ne kiekvieną darbą atskirai.

$A$  - electrochemical potential;  
 $R$  - электрохимический потенциал;

$P$  - potentiel (m) electrochimique;  
 $V$  - elektrochemisches Potential (n).

**ELEKTRODIFUZIJA** – jonų difuzija esant elektrinio potencialo gradientui. Elektrocheminėje literatūroje, paprastai, vietoje šio termino naudojamas terminas  $\uparrow$  jonų migracija (migracija).

*A - electrodiffusion;*  
*R - электродиффузия;*

*P - electrodiffusion (f);*  
*V - Elektrodiffusion (f).*

**ELEKTROFOREZINIS EFEKTAS**  $\uparrow$  Debajaus-Onzagerio teorija.

*A - electrophoretic effect;*  
*R - электрофоретический эффект;*

*P - effet (m) electrophoretique;*  
*V - elektrophoretischer Effekt (m).*

**ELEKTROLITAS** – plačiaja prasme - tai medžiagos ir sistemos pasižyminčios joniniu laidumu ( $\uparrow$  *antrosios rūšies laidininkas*). Siauresne prasme - tai cheminiai junginiai (druskos, bazės, rūgštys), kurie ištirpinti poliniuose tirpikliuose (pvz., vandenyje) ar išlydyti disocijuoja į jonus ( $\uparrow$  *elektrolitinė disociacija*) ir praleidžia elektros srovę. Srovės tekėjimas elektrolite yra susijęs su medžiagos pernaša ir cheminiais kitimais ant elektrodų.

Pagal tai, į kiek jonų (2, 3 ar 4) disocijuoja molekulė, elektrolitai skirstomi į simetrinius ( $\uparrow$  *binarius elektrolitus*) (pvz., natrio chloridas NaCl - 1,1-tipo) ir nesimetrinius: trinaris (pvz., kalcio chloridas CaCl<sub>2</sub> - 2,1-tipo), keturnarius (pvz., kalio fosfatas K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -3,1-tipo).

Pagal  $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos laipsnį* ( $\alpha$ ) skiriami  $\uparrow$  *silpnieji* ( $0 < \alpha < 10\%$ ) ir  $\uparrow$  *stiprieji* ( $\alpha > 10\%$ ) elektrolitai.

Silpnųjų elektrolitų tirpaluose atstumai tarp jonų yra dideli, ir elektrostatinė sąveika tarp jonų yra silpna.

Stipriųjų elektrolitų tirpaluose jonų skaičius vienetiniame tūryje yra labai didelis, atstumai tarp jų nedideli. Todėl pasireiškia elektrostatinės sąveikos jėgos, dėl ko jonų išsidėstymas tirpale tampa tvarkingas: apie kiekvieną joną išsidėsto priešingo krūvio jonai ( $\uparrow$  *joninė atmosfera*,  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorija*). Šios sąveikos pasėkoje sumažėja  $\uparrow$  jonų judris. Tai sukuria nepilnos disociacijos efektą, pasireiškiantį elektrinio laidumo sumažėjimu, arba jonų koncentracijos sumažėjimu. Kad elektrolitų tirpalams galima būtų taikyti idealiųjų sistemų termodinaminės lygtis, vietoj koncentracijos naudojamosi elektrolito ar jonų  $\uparrow$  *aktyvumo* sąvokomis.

Elektrolitų tirpaluose vyksta sąveika su tirpiklio molekulėmis -  $\uparrow$  *solvatacija*, kurios matas yra  $\uparrow$  *solvatacijos šiluma*.

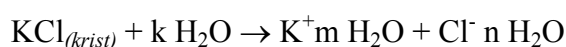
Elektrolitų tirpalų gebėjimą praleisti elektros srovę apibūdina elektrinis laidis ( $\uparrow$  *savitas laidis*,  $\uparrow$  *ekvivalentinis laidis*).

Geriausiai ištirti elektrolitų vandeniniai tirpalai. Pagal savo savybes jiems artimi nevandeniniai tirpalai, kurių tirpiklio  $\uparrow$  *santykinė dielektrinė skvarba*  $> 25$ : alkoholiai, ketonai ir kt.

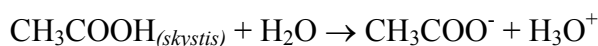
*A - electrolyte;*  
*R - электролит;*

*P - electrolyte (m);*  
*V - Elektrolyt (m).*

**ELEKTROLITINĖ DISOCIACIJA** – procesas, kai ištirpintos polinės molekulės, joniniai kristalai sąveikaudami su poliniu tirpikliu ( $\uparrow$  *solvatacija*,  $\uparrow$  *Borno modelis*,  $\uparrow$  *solvatacijos šiluma*). tirpale skyla į jonus - teigiamuosius (katijonus) ir neigiamuosius (anijonus) Kai į tirpiklį įdedamas joninis kristalas, dėl stiprios sąveikos su polinėmis tirpiklio molekulėmis (pvz., H<sub>2</sub>O), jis tirpsta ir disocijuoja, susidarant solvatuotiems jonams, pvz.,



Kai į tirpiklį įvedama polinė molekulė, tai taip pat dėl sąveikos su polinėmis tirpiklio molekulėmis vyksta tirpimas ir disocijacija, susidarant katijonams ir anijonams, pvz.,



Tirpikliuose, kurių  $\uparrow$  *dielektrinė skvarba* maža, arba koncentruotuose tirpaluose galimas ir atvirkščias disociacijai procesas - jonų asociacija, kai jonai jungiasi į elektriškai neutralias solvatuotų jonų poras ( $\uparrow$  *jonų poros*).

Tirpale esantys jonai nulemia elektrolitų tirpalų  $\uparrow$  *joninį laidį*.

Jei  $\uparrow$  *elektrolitas* tirpale pilnai disocijuoja į jonus, jis vadinamas  $\uparrow$  *stipriuoju elektrolitu*; jei elektrolito tirpale egzistuoja ir jonai, ir nedisocijavusios molekulės, tai toks elektrolitas vadinamas  $\uparrow$  *silpnuoju elektrolitu*. Kiekybiškai silpnųjų elektrolitų disocijacija įvertinama  $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos laipsniu* ir  $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos konstanta*.

Elektrolitinės disociacijos teoriją 1887 m. suformulavo S. Arenijus ( $\uparrow$  *Arenijaus teorija*).

*A - electrolytic dissociation; dissociation of*

*P - dissociation (f) electrolytique;*

electrolytes;

*R* - электролитическая диссоциация;

*V* - elektrolytische Dissoziation (*f*).

**ELEKTROLITINĖS DISOCIJACIJOS KONSTANTA** –  $\uparrow$  elektrolitinės disocijacijos metu disocijavusių ir nedisocijavusių dalelių skaičiaus ( $\uparrow$  aktyvumų arba koncentracijų) santykis. Tai elektrolitinės disocijacijos ir elektrolito stiprumo matas. Jos išraiška gaunama iš elektrolitinės disocijacijos reakcijos. Pvz., jei  $\uparrow$  silpnasis elektrolitas  $B_{v+}A_{v-}$  tirpale iš dalies disocijuoja į jonus:



tai šios reakcijos pusiausvyros konstanta ir yra disocijacijos konstanta ( $K$ ):

$$K = \frac{a_B^{v+} a_A^{v-}}{a_{BA}}. \quad (2)$$

Jei dėl sąveikos su tirpikliu, pvz.,  $H_2O$ , ( $\uparrow$  elektrolitinė disocijacija) disocijuoja silpna rūgštis ( $HA$ ) arba bazė ( $B$ ):



tai šios reakcijos pusiausvyros konstanta atitinkamai vadinama rūgšties ( $K_R$ ) arba bazės ( $K_B$ ) disocijacijos konstanta. Jų išraiškos:

$$K_A = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}}; \quad K_B = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B}. \quad (3)$$

Jei tirpikliui (pvz.,  $H_2O$ ) būdinga autoprotolizė - t.y. paties tirpiklio disocijacija ( $\uparrow$  Brionstedo teorija), tai reakcijos:



pusiausvyros konstanta vadinama vandens ( $K_W$ ) disocijacijos konstanta ir užrašoma:

$$K_W = a_{H_3O^+} a_{OH^-}. \quad (4)$$

Disocijacijos reakcijos metu  $H_2O$  koncentracija išlieka pastovi ir standartinėje būsenoje  $a_{H_2O} = 1$  ( $\uparrow$  aktyvumas), todėl lygtyse jis nerašomas.

Kai (1) lygtimi išreiškiama kompleksinio junginio disocijacija, tai atitinkama konstanta vadinama arba komplekso patvarumo konstanta ( $\beta$ ), arba pakopine komplekso patvarumo konstanta ( $K_p$ ) –  $\uparrow$  kompleksiniai tirpalai.

Jei  $\uparrow$  disocijacijos konstantos išraišką įeina aktyvumai, kaip (2)-(4) lygtyse, tai tokia konstanta vadinama termodinamine, arba tikrąja disocijacijos konstanta. Dažnai naudojama tariamoji elektrolitinės disocijacijos konstanta ( $K'$ ),  $\uparrow$  kurios išraišką įeina koncentracijos:

$$K' = \frac{[B^{z+}]^{v+} [A^{z-}]^{v-}}{[B_{v+} A_{v-}]} \quad (5)$$

Ryšys tarp  $K$  ir  $K'$  gaunamas pvz., (2) ir (5) lygčių, bei  $\hat{\gamma}$  aktyvumo koeficiento:

$$K = \frac{a_B^{v+} a_A^{v-}}{a_{BA}} = \frac{[B^{z+}]^{v+} [A^{z-}]^{v-}}{[B_{v+} A_{v-}]} \cdot \frac{f_{B^{z+}}^{v+} f_{A^{z-}}^{v-}}{f_{BA}} = K' \frac{f_{B^{z+}}^{v+} f_{A^{z-}}^{v-}}{f_{BA}} \quad (6)$$

Kadangi sąveika tarp neiškrautų dalelių yra daug silpnesnė nei tarp jonų, todėl priimama, kad  $f_{BA}=1$ . Jei  $z_+ = |z_-|=1$ , tai pagal pirmąjį  $\hat{\gamma}$  Debajaus-Hiukelio teorijos priartėjimą:

$$\lg f_{B^+} = \lg f_{A^-} = -A\sqrt{I}, \quad (7)$$

čia  $A$  - konstanta ( $A=0,509$ ;  $25^\circ\text{C}$ ),

Tuomet (6) lygtis perrašoma:

$$K' = \frac{K}{f_{B^+} f_{A^-}} = K \cdot 10^{2A\sqrt{I}} \quad (8)$$

Tokiu būdu, tariamoji disociacijos konstanta priklauso nuo tirpalo joninės jėgos.

$K$  ir  $K'$  priklauso nuo temperatūros, nes kaip ir kiekviena pusiausvyros konstanta, disociacijos konstanta ir Gibso energijos pokytis susiję sąryšiu  $\Delta G = -RT \ln K$ , bei galioja Vant-Hofa izobaros lygtis:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

Kai kurių rūgščių ir  $\text{H}_2\text{O}$  disociacijos konstantų priklausomybės nuo temperatūros pateiktos lentelėje.

Kadangi disociacija priklauso nuo sąveikos tarp ištirpinto junginio ir tirpiklio, tai to paties junginio disociacijos konstanta priklauso nuo tirpiklio prigimties bei tirpiklio dielektrinės skvarbos.

**Lentelė.** Kai kurių rūgščių ir  $\text{H}_2\text{O}$   $pK$  priklausomybė nuo temperatūros. ( $pK = -\lg K$ ). Simboliai: R - rūgštis, W-  $\text{H}_2\text{O}$ . Skaičius prie R reiškia disociacijos pakopą, pvz., “ $K_{3R}$ ” reiškia 3-os pakopos ( $\text{HA}^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^{3-}$ ) disociacijos konstantą.

Junginys	$pK_j$	TEMPERATŪRA, $^\circ\text{C}$										
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\text{H}_2\text{O}$	$pK_W$	14,944	14,734	14,535	14,346	14,167	13,997	13,833	13,680	13,535	13,396	13,262
Acto r.	$pK_R$	4,781	4,770	4,762	4,758	4,756	4,756	4,757	4,763	4,769	4,777	4,787
Boro r.	$pK_{1R}$	-	9,440	9,380	9,326	9,279	9,237	9,198	9,164	9,132	-	9,080
Citrinų r.	$pK_{1R}$	3,220	3,200	3,175	3,160	3,142	3,128	3,116	3,109	3,099	3,098	3,095
	$pK_{2R}$	4,836	4,813	4,796	4,783	4,770	4,762	4,755	4,752	4,750	4,755	4,757

	$pK_{3R}$	6,393	6,386	6,383	6,384	6,388	6,396	6,399	6,423	6,433	6,462	6,484
Fosfato r.	$pK_{1R}$	2,047	-	2,076	-	-	2,124	-	2,185	-	-	2,260
	$pK_{2R}$	7,314	7,281	7,254	7,230	7,213	7,198	7,190	7,185	7,182	7,181	7,184
Sulfato r.	$pK_{2R}$	-	1,745	-	1,867	-	1,996	-	2,125	-	2,252	-

$A$  - electrolytic dissociation constant, ionization constant;

$R$  - константа электролитической диссоциации;

$P$  - constante (f) de dissociation electrolytique;

$V$  - elektrolytische Dissoziations-konstante (f), Dissoziationskonstante (f) des Elektrolytes.

**ELEKTROLITINĖS DISOCIACIJOS LAIPSNIS** – į jonus disocijavusių silpnąjo elektrolito molekulių dalis esant tam tikrai koncentracijai. Pvz., jei silpnasis elektrolitas  $B_{v+}A_{v-}$ ; kurio koncentracija  $c$ , tirpale iš dalies disocijuoja į jonus:



tai disociacijos laipsnis  $\alpha$  išreiškiamas:

$$\alpha = \frac{[B^{z+}]}{v_+ c} = \frac{[A^{z-}]}{v_- c}; \quad [B_{v+}A_{v-}] = c(1 - \alpha).$$

Su tariamąja disociacijos konstanta ( $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos konstanta*) jis susijęs taip:

$$K' = \frac{[B^{z+}]^{v_+} [A^{z-}]^{v_-}}{[B_{v+}A_{v-}]} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \frac{\alpha^{v_+} c^{v_-}}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

čia  $v = v_+ + v_-$ .

Jei elektrolitas - binarinis, tai  $v_+ = v_- = 1$  ( $v=2$ ), ir (1) lygtys užrašoma:

$$K' = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (2)$$

(1) ir (2) priklausomybės vadinamos  $\uparrow$  *Ostvaldo* (Ostwald) *praskiedimo dėsniumi*, kuris išreiškia disociacijos laipsnio priklausomybę nuo koncentracijos. Binarinio 1,1-tipo elektrolitui ši priklausomybė gaunama išsprendus (2) lygtį:

$$\alpha = \frac{-K' + \sqrt{(K')^2 + 4K'c}}{2c}. \quad (3)$$

Iš (3) seka, kad  $\alpha \rightarrow 1$ , kai  $c \rightarrow 0$ . Kai praskiedimas nėra didelis, t.y., kai  $c \gg K'/4$ , tai:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K'}{c}} \ll 1.$$

Kaip  $\alpha$  susijęs su elektrolito laidumu smulkiau  $\uparrow$  *molinis laidis*,  $\uparrow$  *ekvivalentinis laidis*.

*A - degree of electrolytic dissociation, degree of ionization;*

*R - степень электролитической диссоциации;*

*P - degre (m) de dissociation electrolytique;*

*V - elektrolytisches Dissoziationsgrad (m), Dissoziationsgrad (m) des Elektrolytes.*

**ELEKTROS KRŪVIS** – tai viena iš pagrindinių elektringųjų dalelių arba kūnų charakteristikų, nusakanti jų sąveiką su elektromagnetiniu lauku.

Santykinai išskiriamos dvi krūvio rūšys: teigiamasis ir neigiamasis. Sistemos krūvis tiesiogiai susideda iš jos atskirų dalių krūvių. Žinomas mažiausias elementarusis elektros krūvis - elektrono krūvis ( $e_0$ ). Visų kūnų ir dalelių elektros krūvis yra elementariojo elektros krūvio kartotinis.

Nejudančių elektros krūvių sąveika aprašoma  $\uparrow$  *Kulono dėsniu*. Yra išskiriami laisvieji ir surištieji krūviai.

*A - electric charge;*

*R - электрический заряд;*

*P - charge (f) electrique;*

*V - elektrische Ladung (f).*

**ELI-EVANSO MODELIS** – modelis, kuris įgalina įvertinti jonų hidratacijos šilumą. Nuo  $\uparrow$  *Van Arkelio ir De Buro modelio* skiriasi tuo, kad priimama dėmesin skysto H<sub>2</sub>O struktūra. Hidratacijos šiluma apskaičiuojama iš sekančio ciklo:

1. Pirmojo hidratinio sluoksnio sudarymui iš tirpalo išgarinamas vienas iš 5 H<sub>2</sub>O molekulių sudarytas tetraedras. Jam išgaravus tirpale lieka vakansija. Šios stadijos metu sunaudojama tetraedre esančių H<sub>2</sub>O molekulių sąveikos su aplinka energija  $L_t$ .
2. H<sub>2</sub>O tetraedras dujinėje fazėje suskaidomas į 5 atskiras molekules. Tam sunaudojama energija  $\beta$ .
3. Keturių H<sub>2</sub>O molekulių sujungimas su laisvu jonu dujinėje fazėje ir naujo tetraedro susidarymas, išsiskiriant šilumai  $\pi$ .
4. Naujai sudaryto tetraedro perkėlimas į vakansiją tirpale sunaudojant arba išsiskiriant šilumai  $\gamma$ .
5. Likusios H<sub>2</sub>O molekulės kondensacija, išsiskiriant kondensacijos šilumai  $\lambda_{H_2O}$  ( $\lambda_{H_2O}$  - slaptoji garavimo šiluma).

Pagal šį modelį jonų solvatacijos entalpija (šiluma):

$$\Delta H_S = -N_A (-L_t - \beta + \pi + \gamma + \lambda_{H_2O}).$$



Atskirų jonų bei druskų hidratacijos šilumos, apskaičiuotos pagal Eli-Evanso modelį ir nustatytos iš termodinaminio ciklo ( $\hat{\Delta}H_{S}$  solvatacijos šiluma) 25 °C temperatūroje pateiktos lentelėje.

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, hidratacijos šilumos nustatytos abiem metodais skiriasi apie 10 %.

**Lentelė.** Hidratacijos šilumų, apskaičiuotų pagal Eli-Evanso modelį 25 °C temperatūroje ir nustatytų iš termodinaminio ciklo palyginimas.

Jonas arba druska	$r_i$ pagal Polinga, nm	$\Delta H_S$ pagal Evansą, kJ/mol	Eli- $\Delta H_S$ nustatyta iš termodinaminio ciklo, kJ/mol
Li <sup>+</sup>	0,060	-557	-
Na <sup>+</sup>	0,095	-481	-
K <sup>+</sup>	0,133	-525	-
Cl <sup>-</sup>	0,181	-247	-
Br <sup>-</sup>	0,195	-218	-
I <sup>-</sup>	0,216	-188	-
LiCl	-	-804	-899
NaCl	-	-728	-783
KCl	-	-772	-699
NaBr	-	-699	-748
KBr	-	-743	-663
KI	-	-713	-623

A —;

P —;

R - модель Эли-Эванса;

V - —.

**FARADĖJAUS DĖSNIAI** – tai pagrindiniai elektrolizės dėsniai, susiejantys sureagavusios ant elektrodų medžiagos kiekį su praėjusios per elektrolitą elektros kiekiu.

**1 dėsnis:** elektrolizės metu išsiskyrusios ant elektrodų arba sureagavusios elektrolito medžiagos masė ( $m$ ) proporcinga pratekėjusios per elektrolitą elektros srovės kiekiui ( $Q$ ):

$$m = kjt / F = kQ / F, \quad (1)$$

čia:  $Q = jt$ ,

$k$  - medžiagos elektrocheminis ekvivalentas,

$j$  - srovės stipris (amperais),

$t$  - laikas (sekundėmis).

**2 dėsnis:** tas pats elektros kiekis elektrolizės metu išskiria (arba priverčia sureaguoti) įvairių medžiagų kiekį, proporcingą jų elektrocheminiams ekvivalentams.

Šiuos dėsnius apibendrinant galima užrašyti:

$$m = \frac{Mjt}{zF}, \quad (2)$$

čia:  $A$  - medžiagos cheminis ekvivalentas,  
 $F$  - ↑ Faradėjaus konstanta.

$A$  - Faraday's laws;  
 $R$  - законы Фарадея;

$P$  - loi (f) de Faraday;  
 $V$  - Faradaysche Gesetze (n,pl).

**FARADĖJAUS KONSTANTA** – universalioji fizikinė konstanta, skaitinė verte lygi elektros kiekiui ( $F$ ), kurį perneša 1 molis elektronų arba jonų, kurių krūvis lygus 1.

Faradėjaus konstantą, Avogadro konstantą  $N_A$  ir elementarųjį elektros krūvį  $e_0$  (elektrono krūvį) sieja sąryšis:

$$F = N_A e_0 = 96485,309(29) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$A$  - faraday, Faraday constant;  
 $R$  - постоянная Фарадея;

$P$  - constante (f) de Faraday;  
 $V$  - Faraday (n), Faraday-Konstante (f);

**FIKO DĖSNIAI** – dėsniai, nusakantys medžiagos ↑ difuziją.

**1 dėsnis** aprašo difuziją, kai koncentracijos gradientas nepriklauso nei nuo laiko, nei koordinatėms: idealiose sistemose, kai nėra išorinių jėgų poveikio, viena kryptimi difundavusios medžiagos molekulių skaičius ( $n$ ) per vienetinį laiką (difuzijos greitis) proporcingas skerspjūvio plotui ( $S$ ) ir koncentracijos gradientui ( $dc/dx$ ):

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

čia:  $D$  - proporcingumo koeficientas, vadinamas ↑ difuzijos koeficientu;  
 $t$  - laikas.

Minusų ženklas rodo, kad medžiagos pernaša vyksta koncentracijos mažėjimo kryptimi.

Jeigu koncentracijos gradientas priklauso nuo koordinatės, tai koncentracijos gradientas ima priklausyti ir nuo laiko. Ir atvirkščiai, jei koncentracijos gradientas priklauso nuo laiko, jis priklauso ir nuo koordinatės. Tokiu atveju, koncentracija tampa dviejų kintamųjų funkcija - laiko ir koordinatės.

**2 dėsnis** susieja difunduojančios medžiagos koncentracijos kitimą laiko eigoje su jos pokyčiu erdvėje:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Ši lygtis yra antrojo laipsnio diferencinė lygtis ir gali būti išspręsta tik esant žinomoms pradinėms ir ribinėms sąlygoms, kurios tam tikra dalimi apibūdina konkretaus proceso specifiškumą. Paprastai tokiais yra koncentracijų pasiskirstymas pradinio laiko momentu, ir koncentracijų arba jos gradientų vertės sistemos kraštuose.

*A - Fick's law;*  
*R - законы Фика;*

*P - lois (f) de diffusion de Fick;*  
*V - Ficksche Gesetze (n,pl).*

**FONAS** – elektrochemijoje suprantamas kaip ↑ *indiferentinis elektrolitas*.

*A - background;*  
*R - фон;*

*P - fond (m);*  
*V - Grund (m).*

**GARDELĖS ENERGIJA** ↑ *Borno-Haberio ciklas*.

*A - lattice energy;;*  
*R - энергия (кристаллической) решетки;*

*P - energie (f) de reseau;*  
*V - Gitterenergie (f).*

**HIDRATACIJA** ↑ *solvatacija*.

*A - hydration;*  
*R - гидратация;*

*P - hydratation (f);*  
*V - Hydra(ta)tion (f).*

**HIDRATACIJOS SKAIČIUS** ↑ *solvatacijos skaičius*.

*A - hydration number;*  
*R - число гидратации;*

*P - nombre (m) d'hydratation;*  
*V - Hydratationszahl (f).*

**HIDRATACIJOS ŠILUMA** ↑ *solvatacijos šiluma*.

*A - hydration heat;*  
*R - теплота гидратации;*

*P - chaleur (f) d'hydratation;*  
*V - Hydratationswärme (f).*

**HIDROLIZĖ** ↑ *druskų hidrolizė*.

*A - hydrolysis;*  
*R - гидролиз;*

*P - hydrolyse (f);*  
*V - Hydrolyse (f).*

**HITORFO METODAS** –  $\hat{\uparrow}$  pernašos skaičių analitinis nustatymo metodas pasiūlytas Hitorfo. Metodas pagrįstas pernašos skaičių lygtimi:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum_i q_i} = \frac{q_i}{q_F}; \quad (1)$$

čia:  $t_i$  - i-tojo jono pernašos skaičius,  
 $q_i$  - i-tosios rūšies jono perneštas elektros kiekis,  
 $q_F$  - bendras elektros kiekis praėjęs per sistemą.

Praleidus per tirpalą  $q_F$  faradėjų ( $\hat{\uparrow}$  Faradėjaus skaičius) elektros kiekį, ant katodo redukuojasi  $q_F$  ekvivalentų molių katijonų, o ant anodo oksiduojasi taip pat  $q_F$  ekvivalentų molių medžiagos, ir  $q_F$  kulonų neigiamas elektros kiekis išorine elektros grandine nuteka į katodą, ir tokiu būdu per tirpalą pernešamas  $q_F$  elektros kiekis.

Tekant per tirpalą elektros srovei, prie anodo kaupiasi oksiduotos formos junginiai, o prie katodo tokių junginių koncentracija mažėja. Kadangi dalį elektros srovės perneš katijonai ( $q_+ = t_+q_F$ ), tai jų kiekis sumažės dydžiu  $\Delta n_k$ :

$$\Delta n_k = q_F - t_+q_F = q_F(1 - t_+) = q_F t_- . \quad (2)$$

Lygiai toks pat anijonų kiekis pernešdamas srovę iškelia iš katolito, ir prie anodo jų kiekis padidės dydžiu  $\Delta n_a$ :

$$\Delta n_a = q_F t_- . \quad (3)$$

Medžiagos ekvivalentų molių skaičiaus pokyčiai  $\Delta n_a$  ir  $\Delta n_k$  randami analitiniu būdu, ir katijono ir anijono pernašos skaičiams gaunama:

$$t_+ = \frac{\Delta n_a}{q_F} = \frac{\Delta c_a V_a}{(\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k)}; \quad (4)$$

$$t_- = \frac{\Delta n_k}{q_F} = \frac{\Delta c_k V_k}{(\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k)}; \quad (5)$$

čia:  $\Delta c_a, \Delta c_k$  - koncentracijos pokytis anolite ir katolite,  
 $V_a, V_k$  - anolito ir katolito tūris.

*A - Hittorf method;*  
*R - метод Гумторфа;*

*P - methode (f) d'Hittorf;*  
*V - Hittorf-Methode (f).*

**HITORFO SKAIČIUS** –  $\hat{\uparrow}$  pernašos skaičius, nustatytas  $\hat{\uparrow}$  Hitorfo metodu.

*A - Hittorf number;*  
*R - число Гумторфа;*

*P - nombre (m) d'Hittorf;*  
*V - Hittorf-Zahl (f), Hittorfsche Überführungszahl (f).*

**INDELIO KONSTANTA**, *celės konstanta* – proporcingumo koeficientas, išreiškiantis santykį tarp išmatuoto elektrinio laidumo ir tirpalo  $\uparrow$  savitojo laidžio.

Elektrolito tirpalo ir elektrinė varža, ir laidumas priklauso ne tik nuo jo koncentracijos, elektrodų ploto ir atstumo tarp jų, bet ir nuo elektrodų formos ir jų tarpusavio išsidėstymo, nuo tirpalo kiekio indelyje. Visi šie faktoriai įvairiai veikia elektrinio lauko jėgų linijų pasiskirstymą, ir teoriškai įvertinti jų poveikį tiksliai neįmanoma. Todėl laidumo matavimo indeliai kalibruojami nustatant indelio konstantą.

Indelio konstanta ( $k$ ) nustatoma matuojant žinomo savitojo laidžio tirpalo, vadinamo standartiniu (paprastai, KCl tirpalu) varžą, ir apskaičiuojama iš formulės:

$$\frac{1}{R_{stan}} \cdot k = \chi_{stan}; \quad (1)$$

čia:  $R_{stan}$  - standartiniame tirpale išmatuota varža;  
 $\chi_{stan}$  - standartinio tirpalo savitasis laidis.

Po to, bet kurio norimo tirpalo savitasis laidis ( $\chi_x$ ) iš tirpalo varžos ( $R_x$ ) matavimų apskaičiuojamas paga formulę:

$$\chi_x = \frac{1}{R_x} \cdot k. \quad (2)$$

$A$  - cell constant;  
 $R$  - постоянная ячейки;

$P$  - constante (f) d'uns cellule;  
 $V$  - Elektrolysezellenkonstante (f),  
 Zellenkonstante (f).

**INDIFERENTINIS ELEKTROLITAS**, *fonas* – vienas iš tirpalą sudarančių elektrolitų, tiesiogiai nedalyvaujantis elektrocheminėje reakcijoje. Jo koncentracija yra didesnė už tiriamų jonų koncentraciją.

Indiferentinis elektrolitas sumažina tirpalo elektrinę varžą. Didinant jo koncentraciją galima padidinti  $\uparrow$  savitąjį laidį, ir sumažinti arba visai panaikinti  $\uparrow$  difuzinį potencialą. Tuomet tiriamų jonų difuzijai ima galioti  $\uparrow$  Fiko dėsniai.

Kadangi indiferentinio elektrolito koncentracija yra žymiai didesnė už tiriamų jonų koncentraciją, tai jis užtikrina elektros srovės pernašą migracijos būdu, o tiriamoje elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujantys jonai prie elektrodo patenka tik dėl jų difuzijos.

Be to, esant indiferentiniam elektrolitui, kiekvieno jono  $\uparrow$  joninę atmosferą sudaro indiferentinio elektrolito jonai. Tuomet visų kitų jonų  $\uparrow$  aktyvumo koeficientai būna proporcingi jų koncentracijoms ir priklauso tik nuo indiferentinio elektrolito koncentracijos.

*A - indifferent electrolyte, foreign electrolyte, supporting electrolyte;*  
*R - индифферентный (фоновый) электролит;*

*P - electrolyte (m) indifferent, electrolyte (m) support;*  
*V - Zusatzelektrolyt (m), Fremdelektrolyt (m), indifferenten Elektrolyt (m), Leitelektrolyt (m).*

**IŠSŪDYMAS** – medžiagos išskyrimas iš tirpalo dėl jos tirpumo sumažėjimo, kai ištirpinamos kitos gerai tirpios medžiagos. Išsūdoma medžiaga gali išsiskirti sudarydama naują fazę - kietą, skystą arba dujinę, o ekstrakcijos tirpikliu atveju - pereiti į kito tirpiklio fazę. Išsūdyti gali tiek elektrolitai, tiek ir neelektrolitai. Išsūdymą apsprendžia  $\hat{\gamma}$  aktyvumo (t.y.  $\hat{\gamma}$  aktyvumo koeficiento) padidėjimas, kai pridedama kitos gerai tirpios medžiagos.

Elektrolito  $B_{v^+}A_{v^-}$  tirpumas ( $m_s$ ) priklauso nuo tirpumo sandaugos ( $L$ ) ir aktyvumo koeficiento  $f_{\pm}$ :

$$m_s = \frac{1}{f_{\pm}} \cdot \left( \frac{L}{v_+^{v^+} v_-^{v^-}} \right)^{1/v}, \quad (1)$$

čia  $v = v_+ + v_-$ .

Kai tirpalo  $\hat{\gamma}$  joninė jėga didėja, aktyvumo koeficientas mažėja ir pasiekia minimalią vertę, o  $B_{v^+}A_{v^-}$  tirpumas didėja (žr. (1) lygtį). Dar padidinus joninę jėgą, aktyvumo koeficientas ima augti (žr.  $\hat{\gamma}$  aktyvumo koeficientas, pav.), o elektrolito tirpumas ima mažėti.

Elektrolitų išsūdymą iš vandeninių tirpalų neelektrolitais (pvz., acetonu), apsprendžia vandens koncentracijos sumažėjimas.

Neelektrolitų tirpumo sumažėjimą ir išsūdymą elektrolitais, didėjant joninei jėgai ( $I$ ) gerai aprašo empirinė lygtis:

$$\lg \frac{m_s}{m_{0,s}} = -K' I, \quad (2)$$

čia:  $m_s$  ir  $m_{0,s}$  - atitinkamai neelektrolito tirpumas esant joninei jėgai  $I$  ir gryname tirpiklyje,  $K'$  - empirinė konstanta, kuri priklauso nuo tirpinio molekulių dydžio.

*A - salting out;*  
*R - высаливание;*

*P - relargage (m), salaison (f);*  
*V - Aussalzen (n), Aussalzung (f).*

**JONINĖ ATMOSFERA** – jonų, išsidėstančių apie  $\hat{\gamma}$  centrinį joną, visuma. Suminis joninės atmosferos krūvis yra lygus centrinio jono krūviui, tačiau priešingo ženklo. Joninės atmosferos sąvoka viena svarbiausių  $\hat{\gamma}$  Debajaus-Hiukelio teorijoje.

Jonų pasiskirstymą joninėje atmosferoje apsprendžia du faktoriai:

1. Paties centrinio jono sukuriamas elektrinis laukas ( $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorija*), kurio stiprumas mažėja didėjant atstumui. Todėl kuo arčiau centrinio jono, tuo didesnė tikimybė atsirasti priešingo ženklo jonui (pav., A).
2. Dėl jonų šiluminio judėjimo jonų diskretiniai krūviai tampa "išplaukę". Todėl joninę atmosferą, kurią sudaro atskiri jonai, galima modeliuoti joniniu debesiu, kurio tankis mažėja didėjant atstumui nuo centrinio jono (pav., B). Jei nėra išorinio elektrinio lauko, tai joninė atmosfera yra rutulio formos.

Iš  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorijos* (žr. (7) lygtį) seka, kad elektrinis potencialas, sukuriamas nuotolyje  $r$  nuo centrinio jono susideda iš dviejų narių - centrinio jono indėlio ir joninės atmosferos indėlio:

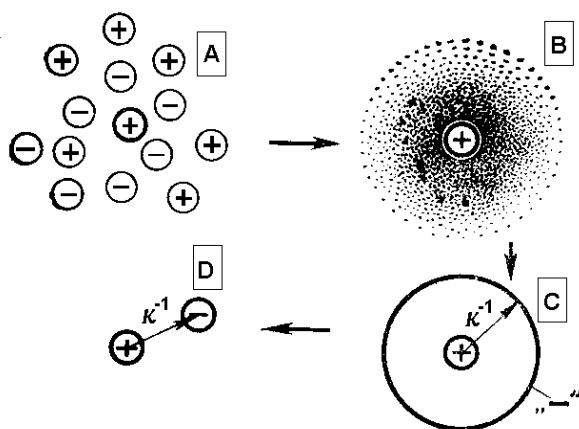
$$\psi_k = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-\kappa r) \approx \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} - \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon\kappa^{-1}} \quad (1)$$

čia  $\kappa^{-1}$  -  $\uparrow$  *Debajaus ekranavimo spindulys*.

Iš (1) lygties seka, kad joninė atmosfera turi tokį patį poveikį centriniam jonui, kokį turėtų be galo plonas rutulinis apvalkalas, kurio krūvis absoliučiu dydžiu yra lygus centrinio jono krūviui tik priešingo ženklo, ir nutolęs nuo centrinio jono atstumu  $\kappa^{-1}$  (pav., C). Kaip efektyvusis joninės atmosferos spindulys priklauso nuo įvairių faktorių žr. smulkiau  $\uparrow$  *Debajaus ekranavimo spindulys*.

Be to, sąveiką tarp centrinio jono ir joninės atmosferos galima modeliuoti kaip kuloninę sąveiką tarp dviejų priešingo ženklo ir absoliučia verte vienodų krūvių, tarp kurių atstumas yra  $\kappa^{-1}$  (pav., D).

Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad kiekvienas centrinis jonas yra apsuptas joninės atmosferos ir, tuo pačiu metu, kiekvienas centrinis jonas įeina į kito jono joninę atmosferą.



Pav. Jonų pasiskirstymo joninėje atmosferoje modeliai. **A** - realiame tirpale; **B** - joninis debesis; **C** - įelektrinto rutulio modelis; **D** - dviejų taškinių krūvių modelis.

*A - ionic atmosphere;  
R - ионная атмосфера;*

*P - atmosphere (f) ionique, nuage (m) ionique;  
V - Ionenatmosphäre (f), Ionenwolke (f).*

**JONINĖ JĖGA** – elektrinio lauko, kurį sukelia jonai tirpaluose, intensyvumo matas.

Joninė jėga (*I*) lygi:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i, \quad (1)$$

čia  $c_i$  - molinė, molinė ekvivalentų arba molialinė koncentracija.

Joninė jėga apsprendžia termodinamines ir kinetines elektrolitų tirpalų savybes, nes jai kintant, kinta elektrolito  $\uparrow$  *aktyvumo koeficientas*. Šį ryšį nusako  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorija*. Todėl nuo joninės jėgos priklauso tariamosios pusiausvyros konstantos, tirpumas ( $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos konstanta*,  $\uparrow$  *išsūdyimas*,  $\uparrow$  *tirpumo sandauga*).

Praskiestuose tirpaluose galioja Luiso-Rendalo taisyklė: esant pastoviai joninei jėgai elektrolito aktyvumo koeficientai nepriklauso nuo elektrolito tipo. Ši taisyklė tiesiogiai seka iš  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio teorijos* pirmojo priartėjimo, t.y. iš  $\uparrow$  *Debajaus-Hiukelio ribinio dėsnio*: kai  $I = \text{const}$  ir  $z_+ z_- = \text{const}$ , tai ir  $\lg f_{\pm} = \text{const}$ .

Joninė jėga turi įtakos ir cheminių reakcijų, kuriose dalyvauja jonai, greičiui. Pagal Brionstedą, joninės reakcijos vyksta susidarant tarpiniam kompleksui (*R*), kuriam skylant susidaro galutiniai produktai:



Lėčiausia šios reakcijos stadija yra tarpinio komplekso skilimas, ir visos reakcijos greitis gali būti išreiškiamas:

$$w = k_R c_R, \quad (3)$$

čia  $k_R$  - reakcijos (2) greičio konstanta.

Kadangi kompleksas *R* yra pusiausvyroje su pradiniais jonais, tai jo koncentraciją galima apskaičiuoti iš pusiausvyros konstantos:

$$K = \frac{c_R}{c_A c_B} \cdot \frac{f_R}{f_A f_B}. \quad (4)$$

Iš (4) ir (3) lygčių gauname:



$$w = k_R K c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_R} = k_{0,R} c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_R}, \quad (5)$$

čia  $k_{0,R}$  - greičio konstanta, kai  $f_A=f_B=f_C=1$ .

Turint omenyje, kad  $w/(c_A c_B)=k_R$ , gauname:

$$\lg k_R = \lg k_{0,R} + \lg \frac{f_A f_B}{f_R}. \quad (6)$$

Pagal  $\uparrow$  Debajaus-Hiukelio teorijos pirmąjį priartėjimą (žr. (9) lygtį):  $\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$ .

Tuomet (6) galima užrašyti:

$$\lg k_R = \lg k_{0,R} + 2z_A z_B A \sqrt{I}. \quad (7)$$

Iš (7) lygties matyti, kad jei reakcijoje dalyvauja bent viena neįelektrinta dalelė ( $z_A=0$  arba  $z_B=0$ ), tai  $\lg k_R = \lg k_{0,R}$ , t.y. reakcijos greičio konstanta nepriklauso nuo joninės jėgos. Jei reakcijoje dalyvaujančių jonų krūvių ženklai vienodi, tai didėjant joninei jėgai reakcijos greičio konstanta taip pat didėja. Jei reakcijoje dalyvauja priešingų krūvio ženklų jonai, tai didėjant joninei jėgai reakcijos greičio konstanta mažėja.

$A$  - ion strength;  
 $R$  - ионная сила;

$P$  - force (f) ionique;  
 $V$  - Ionenstärke (f).

**JONINĖ PUSIAUSVYRA (elektrolitų tirpaluose)** – sistemos (tirpalo) būseną, kai jos sudėtis nesikeičia. Elektrolitų tirpalų savybės, kaip ir visų tirpalų savybės, priklauso nuo tirpinio koncentracijos (dalelių skaičiaus). Elektrolitų tirpaluose dalelių skaičių ir koncentracijas apsprendžia įvairūs fizikocheminiai procesai, kurie vyksta tirpinant elektrolitą tirpiklyje:  $\uparrow$  elektrolitinė disocijacija, kompleksinių junginių susidarymas ( $\uparrow$  kompleksiniai tirpalai), hidrolizė ( $\uparrow$  druskų hidrolizė) ir kt. Tokiu būdu elektrolitų tirpaluose gali egzistuoti ir įelektrintos dalelės (jonai), ir neutralios dalelės -molekulės, jonų asociatai -  $\uparrow$  jonų poros. Todėl tokiuose tirpaluose norint kiekybiškai apibūdinti cheminę pusiausvyrą, būtina žinoti visų tirpalų sudarančių dalelių  $\uparrow$  aktyvumus arba koncentracijas. Pusiausviroje sistemoje negalima pakeisti kurio nors vieno komponento koncentracijos nepakeitus ir kitų komponentų koncentracijų. Todėl, bendru atveju, kiekvienos dalelės koncentracija (arba aktyvumas) randama išsprendus lygčių sistemą, kurią sudaro trijų tipų lygtys:

1. **Tirpalo elektroneutralumo sąlygos išraiška.** Kadangi molekulės (arba joniniai kristalai) yra neutralūs junginiai, tai tirpale katijonų elektros krūvių suma turi būti lygi anijonų

krūvių sumai. Jei tirpale yra  $s$  rūšių jonų, kurių kiekvieno koncentracija  $c_i$ , elementariųjų krūvių skaičius  $z_i$ , o  $i$ -tos rūšies jonų skaičius, susidarantis disocijuojant vienai molekulei  $v_i$ , tai tirpalo elektroneutralumo sąlygą galima užrašyti taip:

$$\sum_{i=1}^s c_i z_i = 0; \text{ arba } \sum_{i=1}^s v_i z_i = 0; \text{ arba } \sum_{i=1}^s z_i d c_i = 0.$$

2. **Visų tirpale vykstančių reakcijų pusiausvyros konstantų išraiškos:** pvz.,  $\hat{\alpha}$  elektrolitinės disocijacijos konstanta,  $\hat{\beta}$  tirpumo sandauga,  $\hat{\gamma}$  komplekso patvarumo konstanta,  $\hat{\delta}$  asocijacijos konstanta,  $\hat{\epsilon}$  hidrolizės konstanta, arba kt.
3. **Medžiagos(ų) masės balanso išraiška(os).** Masės balanso lygtimi išreiškiama tam tikro junginio, pvz.,  $J$ , visa arba pradinė koncentracija ( $[J]_{tot}$ ) kaip visų iš minėto junginių susidariusių dalelių, esančių įvairiuose oksidacijos laipsniuose ( $J^{z_i}$ ), koncentracijų suma:

$$[J]_{tot} = \sum_i v_i [J^{z_i}].$$

Taip sudarytų lygčių skaičius turi būti lygus tirpale esančių dalelių rūšių skaičiui.

Pavyzdžiui, vandenyje ištirpinus KOH,  $(NH_4)_2SO_4$  ir  $Ag_2SO_4$ , dėl elektrolitinės disocijacijos, hidrolizės, kompleksų susidarymo pusiausvyroje egzistuoja šios devynių rūšių dalelės:  $K^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_3$ ,  $Ag(NH_3)^+$ ,  $Ag(NH_3)_2^+$  (į jonų porų susidarymą neatsižvelgta).

Esant joninei pusiausvyrai kiekvienos dalelės koncentraciją galima apskaičiuoti išsprendus toliau užrašytą devynių lygčių sistemą, sudarytą iš:

tirpalo elektroneutralumo sąlygos:

$$[K^+] + [H^+] + [Ag^+] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}];$$

keturių pusiausvyros konstantų:

$$K_H' = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}; \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}; \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}; K_w' = [H^+][OH^-]$$

ir keturių masės balanso lygčių:

$$[Ag_2SO_4]_{tot} = 2([Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]);$$

$$[(NH_4)_2SO_4]_{tot} = 2([NH_4^+] + [NH_3] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+]); [Ag_2SO_4]_{tot} + [(NH_4)_2SO_4]_{tot} = [SO_4^{2-}];$$

$$[KOH]_{tot} = [K^+].$$

Panašias lygčių sistemas ir uždavinius skaitmeniniu būdu galima išspręsti naudojant įvairias kompiuterines taikomas skaičiavimo programas (pvz., WinMaple, MINEQL ir kt.).

*A - ionic equilibrium;  
R - ионное равновесие;*

*P - equilibre (m) ionique;  
V - Ionengleichgewicht (n).*

### **JONINIS LAIDININKAS** $\hat{\uparrow}$ *antrosios rūšies laidininkas.*

*A - ion(ic) conductor;  
R - ионный проводник;*

*P - conducteur (m) ionique;  
V - Ionenleiter (m).*

**JONINIS LAIDUMAS** – medžiagos laidumas elektrai, kai elektros srovė pernešama jonais. Joniniu laidumu pasižymi poliniai skysčiai (vanduo, alkoholiai, rūgštys), elektrolitų tirpalai, kai kurių druskų lydalai. Gryni molekuliniai ir kovalentiniai kristalai joninio laidžio neturi, tačiau jį gali sukelti priemaišos.

Joniniuose kristaluose joninis laidumas atsiranda susidarant laisviems jonams dėl kristalinės gardelės defektų arba priemaišų buvimo.

*A - ionic conductivity, ionic conduction;  
R - ионная электропроводность, ионная проводимость;*

*P - conduction (f) ionique;  
V - Ionenleitung (f).*

**JONŲ EKVIVALENTINIS LAIDIS** – atskiros rūšies jonų indėlis į elektrolito ekvivalentinį laidį:

$$\Lambda_{\pm} = \lambda_{+} + \lambda_{-} \quad (1)$$

čia:  $\Lambda_{\pm}$  - elektrolito ekvivalentinis laidis;  
 $\lambda_{+}$ ,  $\lambda_{-}$  - atitinkamai katijonų ir anijonų ekvivalentiniai laidumai.

Jonų ekvivalentinis laidis susijęs su  $\hat{\uparrow}$  *jonų judriu* ( $U_i$ ):

$$\lambda_i = F U_i \quad (2)$$

Atskiros rūšies jonų ekvivalentinio laidžio tiesiogiai nustatyti neįmanoma, tačiau galima apskaičiuoti, išmatavus elektrolito ekvivalentinį laidį ir jono  $\hat{\uparrow}$  *pernašos skaičių* ( $t_i$ ):

$$\lambda_i = t_i \Lambda_{\pm} \quad (3)$$

Kai kurių jonų ekvivalentiniai laidžiai be galo praskiestuose vandeniniuose tirpaluose pateikti lentelėje.

Jonų ekvivalentinis laidis skaičiuojamas normalinei tirpalo koncentracijai (pavyzdžiui,  $\text{Na}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ). Kai skaičiuojamas molinei koncentracijai ir jono krūvio vienetui (pavyzdžiui,  $\text{Na}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ ), toks laidis vadinamas jonų moliniu laidžiu.

Atskiros rūšies jonų ekvivalentinio laidžio priklausomybę nuo koncentracijos galima apskaičiuoti remiantis  $\hat{\uparrow}$  *Debajaus-Onzagerio teorija*.

**Lentelė.** Kai kurių jonų ekvivalentiniai laidumai be galo praskiestuose vandeniniuose tirpaluose (298,15K)

Jonas	$\lambda_{i\infty}, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Jonas	$\lambda_{i\infty}, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,3
Li <sup>+</sup>	38,6	Cl <sup>-</sup>	76,35
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,14
Ag <sup>+</sup>	61,9	J <sup>-</sup>	76,84
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53,0	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64,6
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59,5	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,36
1/2 Ba <sup>2+</sup>	63,6	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
1/2 Cu <sup>2+</sup>	53,6	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,02
1/2 Pb <sup>2+</sup>	69,5	1/3 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	100,9
1/3 Sm <sup>3+</sup>	68,5	1/4 Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	110,5

*A* - molar ionic conductivity;

*R* - подвижность иона, эквивалентная проводимость иона, эквивалентная электропроводность;

*P* - conductibilité (f) ionique molaire;

*V* - molare Ionenleitfähigkeit (f).

**JONŲ GREITIS** – čia suprantamas jonų judėjimo greitis elektriniame lauke.

Įelektrintą rutulį, kurio krūvis  $z_i e_0$  elektriniame lauke, kurio potencialo ( $\varphi$ ) gradientas  $grad\varphi$ , judėti priverčia elektrinė jėga (*P*):

$$P = z_i e_0 grad\varphi. \quad (1)$$

Judantį joną veikia trinties jėga (*F*), kuri nusakoma  $\hat{\uparrow}$  *Stokso dėsnium*:

$$F_i = 6\pi\eta r_i u_i; \quad (2)$$

čia  $r_i$  - jono spindulys;  
 $u_i$  - greitis.

Jonai juda pastoviu greičiu, kai  $P = F_i$ . Tada jono greitį galima išreikšti :

$$u_i = \frac{z_i e_0 grad\varphi}{6\pi\eta r_i}. \quad (3)$$

Kaip matyti iš (3) lygties, jono greitis tiesiogiai priklauso nuo elektrinio lauko gradiento, jono krūvio, tirpalo klampos, dydžio. Kai kurie iš šių parametrų dar priklauso ir nuo koncentracijos, pvz., tirpalo klampa.

Kai potencialo gradientas yra lygus 1 V/m, tai jonų greitis tampa lygus  $\hat{\uparrow}$  *jonų judriui*.

*A* - velocity of ions;

*P* - vitesse (f) ionique;

$R$  -скорость ионов;

$V$  - Ionen(wanderungs)geschwindigkeit ( $f$ ).

**JONŲ JUDRIS** – dydis, lygus jonų judėjimo greičiui 1 V/m stiprumo elektriniame lauke (smulkiau  $\hat{\lambda}$  jonų greitis (3) lygti):

$$U_i = \frac{z_i e_0}{6\pi\eta r_{s,i}} = \frac{z_i F}{6\pi\eta N_A r_{s,i}}. \quad (1)$$

Kai sistemos parametrams (temperatūrai, tirpikliui ir kt.) yra pastovūs, jonų judris yra jonui būdingas dydis.

Jonų judriai susiję su  $\hat{\lambda}$  jonų ekvivalentiniu laidžiu ( $\lambda_i$ ):

$$\lambda_i = F U_i. \quad (2)$$

Kai kurių jonų judriai vandeniniuose tirpaluose (298K) pateikti 1 lentelėje.

Iš jonų judrių verčių naudojantis (1) lygtimi, arba iš jonų ekvivalentinio laidžio verčių naudojantis (1) ir (2) lygtimis, galima apskaičiuoti efektyviusius jonų spindulius tirpaluose ( $r_{s,i}$ ). Dėl  $\hat{\lambda}$  solvatacijos efektyvieji jonų spinduliai tirpaluose skiriasi nuo kristalografinių, ir kai kurių jonų spindulių palyginimas pateiktas 2 lentelėje.

**1 lentelė.** Kai kurių jonų judriai vandeniniuose tirpaluose (298,15K).

Jonas	Judris, $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$	Jonas	Judris, $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$
$\text{H}^+$	$36,30 \cdot 10^{-8}$	$\text{OH}^-$	$20,52 \cdot 10^{-8}$
$\text{K}^+$	$7,62 \cdot 10^{-8}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$8,27 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ba}^{2+}$	$6,59 \cdot 10^{-8}$	$\text{Cl}^-$	$7,91 \cdot 10^{-8}$
$\text{Na}^+$	$5,19 \cdot 10^{-8}$	$\text{NO}_3^-$	$7,40 \cdot 10^{-8}$
$\text{Li}^+$	$4,01 \cdot 10^{-8}$	$\text{HCO}_3^-$	$4,60 \cdot 10^{-8}$

**2 lentelė.** Kai kurių jonų efektyviųjų spindulių ( $r_{s,i}$ ) vandeniniuose tirpaluose ir kristalografinių spindulių ( $r_i$ ) palyginimas.

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>
$r_{s,i}$ , nm	0,237	0,183	0,408	0,346	0,309	0,309	0,288	0,346	0,395
$r_i$ , nm	0,06	0,097	-	0,065	0,099	0,113	0,135	0,074	0,115

$A$  - ion(ic) mobility;

$P$  - mobilite (f) ionique,

$R$  - электролитическая подвижность иона;

$V$  - Ionenbeweglichkeit (f),

**JONŲ MIGRACIJA** – kryptingas elektrolito ( $\uparrow$  antrosios rūšies laidininko) jonų judėjimas elektriniame lauke, kai difuzinio, konvekcinio ir termodifuzinio srautų tankiai lygūs nuliui. Tuomet migracijos srautas ( $\vec{J}_m$ ) yra proporcingas jonų koncentracijai ir elektrinio lauko gradientui:

$$\vec{J}_m = -z_i F u_i c_i \text{grad}\phi = -\frac{z_i}{|z_i|} U_i c_i \text{grad}\phi = -\frac{z_i}{|z_i| F} \lambda_i c_i \text{grad}\phi = -\frac{z_i}{|z_i| F} t_i \Lambda_{\pm} c_i \text{grad}\phi;$$

čia:  $u_i$  -  $\uparrow$  jonų greitis;

$U_i$  -  $\uparrow$  jonų judris;

$\lambda_i$  -  $\uparrow$  jonų ekvivalentinis laidis;

$\Lambda_{\pm}$  - elektrolito  $\uparrow$  ekvivalentinis laidis.

Kiekybinis jonų migracijos elektrolito tirpale matas yra  $\uparrow$  jonų ekvivalentinis laidis,  $\uparrow$  savitasis laidis,  $\uparrow$  ekvivalentinis laidis arba  $\uparrow$  molinis laidis.

$A$  - ion(ic) migration, migration of ions;

$P$  - migration (f) ionique, migration (f) des ions;

$R$  - миграция ионов;

$V$  - Ionenwanderung (f), Ionenbewegung (f), Ionenmigration (f).

**JONŲ PORA**, kvazimolekulė - stipriųjų elektrolitų tirpaluose susidarantis palyginus nepatvarus elektriškai neutralus priešingų krūvio ženklų jonų kompleksas. Dėl netvarkingo šiluminio judėjimo katijonai ir anijonai tirpale atsiduria tokiu atstumu vienas nuo kito, kad tarp jų gali veikti elektrostatinės traukos jėgos. Šių jėgų poveikyje gali susidaryti priešingo krūvio ženklo jonų agregatai. Susidarę agregatai ir vadinami jonų poromis, o jų susidarymo procesas - jonų asociacija.

Jonų asociaciją kiekybiškai pagrindė Bjerumo teorija. Pagal ją jonų skaičius ( $dN_i$ ) tūrio elemente (polinėje koordinatų sistemoje) išreiškiamas Bolcmano pasiskirstymu:

$$dN_i = N_i \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Psi_k}{kT}\right) 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

čia:  $N_i$  -  $i$ -tos rūšies jonų skaičius;  
 $\psi_k$  - centrinio jono potencialas (smulkiau  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teorija).

Kai  $r$  - mažas, tai  $\psi$  apsprendžiamas tik centrinio jono indėliu, ir tikimybė  $P_i$  jonui  $i$  atsidurti nuo jono  $j$  atstumu  $r$  :

$$P_i = \frac{dN_i}{N_i dr} = 4\pi r^2 \cdot \exp\left(-\frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r k T}\right). \quad (2)$$

Kai jonų  $i$  ir  $j$  ženklai priešingi, pagal (2) lygtį  $P_i$  priklausomybė nuo  $r$  turi ryškų minimumą, t.y. kai atstumas tarp jonų yra mažesnis arba didesnis už  $r_{min}$ , tai tikimybė ( $P_i$ ) atsidurti priešingo ženklo jonams smarkiai užauga. Atstumas  $r_{min}$  vadinamas Bjerumo parametru. Jį galima surasti iš sąlygos  $dP_i/dr=0$ :

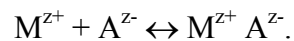
$$r_{min} = \frac{|z_i z_j| e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k T}. \quad (3)$$

Jei atstumas tarp jonų mažesnis už  $r_{min}$ , tai tokius jonus reikia laikyti jonų pora. Vandeniuose tirpaluose (25 °C)  $r_{min}=0,349 |z_i z_j|$  (nm).

Jonų poros gali egzistuoti tol, kol, dėl atsitiktinės žymios šiluminės fluktuacijos, jonai nutols pakankamai dideliu atstumu.

Tirpikliuose su nedidele  $\epsilon$  susidaro ne tik jonų poros, bet ir sudėtingesni asocijantai.

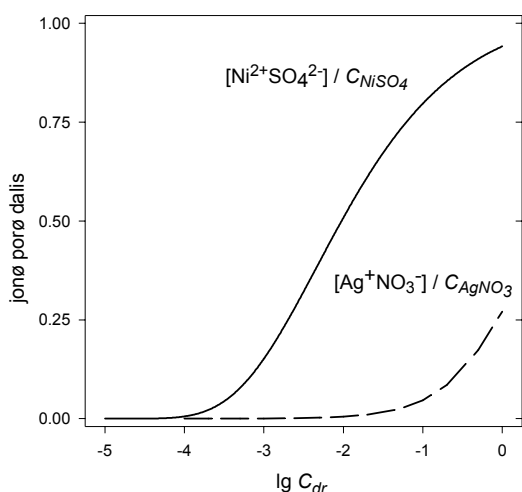
Kiekybiškai jonų porų susidarymą apibūdina jonų asocijacijos pusiausvyros konstanta ( $K_{ass}$ ). Jonų asocijaciją galima išreikšti schema:



Šios reakcijos pusiausvyros konstanta ( $K_{ass}$ ) vadinama asocijacijos konstanta:

$$K_{ass} = \frac{[M^{z+} \cdot A^{z-}]}{[M^{z+}][A^{z-}]}. \quad (4)$$

Jonų porų dalį tirpale galima apskaičiuoti iš materialinio balanso lygties ( $\hat{\uparrow}$  *joninė pusiausvyra*) ir asocijacijos konstantos (4). Didėjant druskos koncentracijai jonų porų dalis didėja (žr. pav.).



Pav. Apskaičiuotos jonų porų dalies tirpaluose priklausomybės nuo druskos (atitinkamai NiSO<sub>4</sub> arba AgNO<sub>3</sub>) koncentracijos ( $C_{dr}$ ). Skaičiavimams panaudotos asociacijos konstantos:  $K_{ass, NiSO_4}=209$ ;  $K_{ass, AgNO_3}=0,51$ .

*A* - ion(ic) pair;  
*R* - ионная пара;

*P* - paire (f) d'ions,  
*V* - Ionenpaar (n).

**JUDANČIOS RIBOS METODAS** – ↑ *pernašos skaičių* nustatymo metodas pagal ribos tarp tiriamojo ir pagalbinio elektrolito pasislinkimą tekant elektros srovei.

Aiški perskyrimo riba tarp tiriamojo elektrolito ir pagalbinio elektrolito ir jos pasislinkimas bus stebimi tuomet, kai:

- elektrolitai turės tą patį anijoną, kai nustatomas katijono pernašos skaičius ( $t_+$ ), arba tą patį katijoną, kai nustatomas anijono pernašos skaičius ( $t_-$ );
- tiriamąjį elektrolito laidumas elektrai turi būti didesnis už pagalbinio elektrolito;
- abiejų tirpalų koncentracijų santykis bus lygus jų pernašos skaičių santykiui (paklaida gali būti iki 10 %);
- mažesnio tankio elektrolitas turi būti indelio viršuje, o didesnio tankio apačioje. (žr. pav.)

Pernašos skaičiai nustatomi naudojantis paveiksle parodytu elektrolizės indeliu.

Kai per sistemą praeina  $Q$  kulonų elektros, tai  $i$ -asis jonas perneša  $t_i Q$  kulonų elektros ir  $t_i Q / z_i F$  ekvivalentų molių  $i$ -tojo jono, ir riba pasislenka atstumu  $l$ . Jei tirpalo koncentracija yra  $c$  (mol m<sup>-3</sup> arba mol cm<sup>-3</sup>), tai pernešto elektrolito tūris bus:

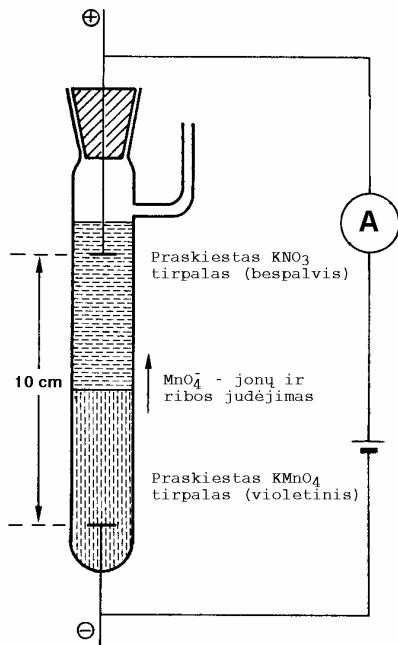
$$V = \frac{t_i Q}{|z_i| F c} \quad (1)$$

Kadangi  $V = lA$  ( $A$  - indelio skerspjūvio plotas), tai:



$$t_i = \frac{|z_i|FVc}{Q} = \frac{|z_i|FVc}{jt} = \frac{|z_i|FclA}{jt}; \quad (2)$$

čia:  $j$  - srovės stiprumas;  
 $t$  - laikas.



Pav. Elektrolizės schema pernašos skaičių nustatymui judančios ribos metodu.

*A* - moving boundary method;

*R* - метод движущейся границы;

*P* - methode (f) du déplacement de surface limite, methode (f) de surfaces limites mobiles;

*V* - Methode (f) der wandernden Grenzflächen.

**KIETASIS ELEKTROLITAS** – kietos medžiagos, pasižyminčios  $\hat{\uparrow}$  joniniu laidumu. Žinomos kietosios medžiagos, kuriose elektros srovę perneša tik anijonai arba tik katijonai, ir tokios medžiagos, kuriose kartu pasireiškia ir elektroninis laidumas.

Kietiesiems elektrolitams priskiriami: paprastosios druskos (pvz.,  $\alpha$ -AgJ, PbCl<sub>2</sub> ir kt.) kurių  $\hat{\uparrow}$  savitasis laidis ( $\chi$ ) yra 1-3 S·cm<sup>-1</sup>; kompleksiniai junginiai (pvz., pasižymintys geru laidumu kambario temperatūroje Ag<sub>4</sub>PbI<sub>5</sub>; RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>; Na<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\chi = 0,01 \div 0,5$  S·cm<sup>-1</sup>).

Atskirą kietųjų elektrolitų grupę sudaro priemaišiniai oksidiniai elektrolitai - IVB pogrupio elementų oksidai su kitų metalų oksidų priemaišomis (pvz., CaO). Esant temperatūrai  $\geq 1000$  °C,  $\chi = 10-0,1$  S m<sup>-1</sup>.

Taip pat atskirą kietųjų elektrolitų grupę sudaro taip vadinami joniniai superlaidininkai, kurie pasižymi palyginus aukštu joniniu laidumu kambario temperatūroje. Šiai grupei priskiriami pvz.,  $\alpha$ -AgJ junginiai MAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (M - Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Ag<sub>3</sub>SBr,  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, ir kt.

Jonai, užtikrinantys elektros srovės pernašą kietuosiuose elektrolituose, paprastai, būna vienvalenčiai katijonai ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  ir kt.) ir kai kurie anijonai ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ).

Kietųjų elektrolitų  $\uparrow$  joninis laidumas ir  $\uparrow$  pernašos skaičiai labai priklauso nuo jų grynumo. Ypač šios priklausomybės išryškėja žemose temperatūrose.

Kietųjų elektrolitų, kaip ir elektrolitų tirpalų savitasis laidis didėja kylant temperatūrai.

*A - solid electrolyte, superionic conductor;*

*R - твердый электролит;*

*P - electrolyte (m) solide;*

*V - Festelektrolyt (m), superionischer Leiter (m), Superionenleiter (m).*

**KOLOIDINIS ELEKTROLITAS** – kai kurių  $\uparrow$  paviršinio aktyvumo medžiagų (pavyzdžiui, muilų, ploviklių, dažiklių) tirpalai. Kai tokių medžiagų koncentracija maža, ir tirpale egzistuoja tik jonai, tai tirpalų savybės yra tokios pat, kaip ir tikrųjų elektrolitų tirpalų. Tačiau, esant tam tikrai koncentracijai (krizinei micelių susidarymo koncentracijai, KMSK), nusistoją nauja pusiausvyra - tarp atskirų jonų ir micelių. Tuomet pasireiškia staigus  $\uparrow$  pernašos skaičių, elektrinio laidumo, osmosinio slėgio, tirpalo paviršiaus įtempties pokytis (žr. pav.).

Pavyzdžiui, katijoninio ploviklio  $CH_3(CH_2)_{15}C_5H_4N^+Br^-$  ekvivalentinis laidis mažėja didėjant ploviklio koncentracijai iki  $10^{-3} \text{ mol l}^{-3}$  sutinkamai su Kolraušo kvadratinės šaknies dėsnium ( $\uparrow$  ekvivalentinis laidis). Pasiekus KMSK staigiai sumažėja ekvivalentinis laidis. Išmatuoti anijonų pernašos skaičiai, esant didelėms ploviklio koncentracijoms, yra neigiami. Tai rodo, kad bromido jonai daugiausiai yra pernešami katodo, o ne anodo, link. Apskaičiuota, kad vienai micelai tenka  $\sim 53$  bromido jonai.

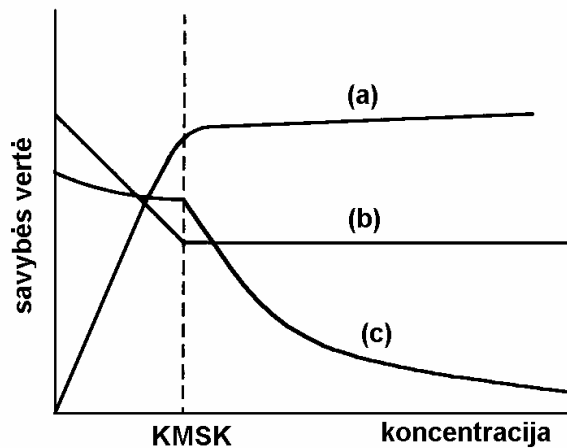
Krizinė micelių susidarymo koncentracija mažėja didėjant paviršinio aktyvumo molekulės hidrofobinės dalies ilgiui, mažėjant temperatūrai ir pridendant druskų.

Esant paviršinio aktyvumo medžiagų koncentracijai didesnei už krizinę micelių susidarymo koncentraciją vandenyje pradeda tirpti medžiagos, kurios įprastinėse sąlygose netirpios (pvz, azobenzolas). Šis reiškinys vadinamas soliubilizacija.

Viršijus KMSK ekvivalentinio laidžio priklausomybę nuo koncentracijos rodo ženklūs nukrypimus nuo  $\uparrow$  Debajaus - Hiukelio teorijos; osmosinis slėgis įgyja būdingas neelektrolitų tirpalų vertes. Tai paaiškinama micelių susidarymu jungiantis vienodai įkrautiems jonams į agregatus. Agregacijos metu sumažėja paviršinio aktyvumo medžiagų

molekulių, padidėja priešjonių, sudarančių micelų dvigubąjį elektros sluoksnį, skaičius, t.y. tirpalo tūryje sumažėja laisvųjų jonų - krūvinukų skaičius.

Esant stipriems elektros laukams ( $\sim 2 \cdot 10^7$  V/m) pasireiškia  $\uparrow$  Vyno efektas, kurio priežastis koloidiniuose elektrolituose - micelės priešjonai tampa laisvais jonais ir ekvivalentinis laidis žymiai išauga.



Pav. Koloidinio elektrolito fizikinių cheminių savybių priklausomybė nuo koncentracijos. a - osmosinis slėgis; b - paviršiaus įtęptis; c - ekvivalentinis laidis.

*A* - colloidal electrolyte;  
*R* - коллоидный электролит;

*P* - ;  
*V* - Kolloidelektrolyt (*m*), kolloi-der Elektrolyt (*m*).

## KOLRAUŠO NEPRIKLAUSOMO JONŲ JUDĖJIMO DĖSNIS

– esant begaliniam praskiedimui elektrolito  $\uparrow$  ekvivalentinis laidis ( $\Lambda_{\infty}$ ) yra lygus katijono ( $\lambda_{+, \infty}$ ) ir anijono ( $\lambda_{-, \infty}$ ) ribinių laidumų sumai:

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}.$$

Šis dėsnis galioja tik labai praskiestuose tirpaluose todėl, kad tik tuomet tarp jonų jau nebėra tarpusavio sąveikos, ir atskirų  $\uparrow$  jonų judriai nebeprisiklauso nuo kitų tirpale esančių jonų. Kadangi kiekviena jonų rūšis turi jam būdingą ribinį laidumą  $\lambda_{i, \infty}$ , tai šis dėsnis įgalina apskaičiuoti silpnųjų elektrolitų jonų ribinį laidumą iš stipriems elektrolitams gautų duomenų.

*A* - Kohlrausch's law of independent ionic mobility, Kohlrausch's law;  
*R* - закон Кольрауша независимого движения ионов;

*P* - loi (f) d'additivite de Kohlrausch;

*V* - Kohlrauschsches Gesetz (*n*) der unabhängigen Ionenwanderung, Kohlrauschsches Additivitätsgesetz (*n*).

## KOLRAUŠO TILTELIS $\hat{\uparrow}$ laidumo matavimo tiltelis.

*A - Kohlrausch bridge;  
R - мостик Кольрауша;*

*P - pont (m) de Kohlrausch;  
V - Kohlrausch-Messbrücke; (f)*

**KOMPLEKSADARYS** – komplekso centrinis jonas, koordinaciniu ryšiu išlaikantis apie save kitus atomus arba jonus, vadinamus  $\hat{\uparrow}$  *ligandais*. Priklausomai nuo centrinių dalelių skaičiaus vienoje komplekso molekulėje, kompleksai skirstomi į monobranduolinius (pvz.,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$ ) ir polibranduolinius. Pastarieji yra sudaryti iš kelių kompleksadario dalelių, sujungtų arba tiesiogiai, arba per ligandą, pvz.,  $[\text{Ag}_2(\text{SCN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ag}_3(\text{SCN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{ZnOHZn}]^{3+}$ ,  $[\text{AgNH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{Ag}]^{2+}$ .

*A - central atom;*

*P - agent (m) complexant, complexant (m),  
agent (m) de formation des complexes,  
agent (m) sequestrants;  
V - Komplexbildner (m).*

*R - комплексообразователь, центральный атом, центральный ион;*

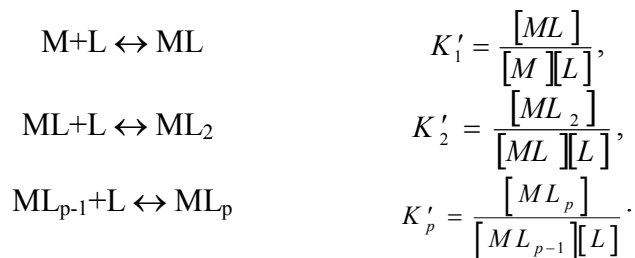
**KOMPLEKSINIAI TIRPALAI** – tirpalai, kuriuose yra kompleksinių junginių, t.y. sudarytų iš  $\hat{\uparrow}$  *kompleksadario* ir  $\hat{\uparrow}$  *ligandų*.

Jonai, susidarę iš tirpinus, pvz., metalo druską tirpiklyje *Sol*, sudaro solvatus  $\text{MeSol}_N^{n+}$ . Jeigu solvatų tirpalą sumaišyti su ligandu *L*, tai dalis tirpiklio molekulių gali būti pakeista ligando dalelėmis. Turint omenyje, kad ligandai taip pat sudaro solvatus, nusistojusią pusiausvyrą galima atvaizduoti schema:



Reakcijos (1) pusiausvyros konstanta, užrašyta naudojant visų komponentų aktyvumus, vadinama komplekso patvarumo pilnaja termodinamine konstanta. Kadangi tirpiklio yra visada didelis perteklius, tai jo aktyvumas yra pastovus ir gali būti įjungiamas į konstantą. Taip užrašyta pusiausvyros konstanta vadinama komplekso patvarumo sąlygine termodinamine konstanta. Jei tirpale yra didelis  $\hat{\uparrow}$  *indiferentinio elektrolito* perteklius, o ligando ir kompleksadario koncentracijos nedidelės, tai kompleksų aktyvumai yra praktiškai pastovūs, ir juos irgi (kaip daugiklius) galima įjungti į komplekso patvarumo sąlyginę termodinaminę konstantą. Taip užrašyta pusiausvyros konstanta vadinama koncentracine pusiausvyros konstanta.

Bendru atveju kompleksiniame junginyje yra keli koordinuoti ligandai, ir kompleksas gali susidaryti pakopomis, kurias apibūdina atitinkamos pusiausvyros konstantos ( $K'_p$ ), vadinamos pakopinėmis komplekso patvarumo konstantomis:



Pakopinių patvarumo konstantų sandaugos vadinamos bendrosiomis arba pilnosiomis komplekso patvarumo konstantomis:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= K'_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \\ \beta_2 &= K'_1 K'_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}, \\ \beta_p &= K'_1 K'_2 \cdots K'_p = \frac{[ML_p]}{[M][L]^p}. \end{aligned}$$

Senesnėje literatūroje buvo naudojamos atitinkamos kompleksų nepatvarumo konstantos, savo išraiška ir skaitine verte yra atvirkštinės kompleksų patvarumo konstantoms.

Kompleksiniai tirpalai kiekybiškai aprašomi naudojantis pagalbinėmis funkcijomis:  $\hat{\alpha}$  susidarymo funkcija ( $\bar{n}$ ),  $\hat{\alpha}$  parcialine moline dalimi ( $\alpha_j$ ),  $\hat{\alpha}$  kompleksodaros laipsniu ( $\Phi$ ). Sąryšiai tarp šių funkcijų yra:

$$\alpha_j = \frac{\beta_j [L]^j}{\Phi}; \quad \bar{n} = \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L]}; \quad \bar{n} = j - \frac{\partial \ln \alpha_j}{\partial \ln [L]};$$

čia  $j$  - tarpinio komplekso koordinacinis skaičius ( $j \leq p$ ).

Pusiausvyra kompleksiniuose tirpaluose iliustruojama įvairiomis  $\hat{\alpha}$  kompleksų pasiskirstymo kreivėmis.

*A - complex solutions;*

*R - комплексные растворы, комплексные электролиты;*

*P - solution (f) complexe;*

*V - Komplexlösungen (f,pl).*

**KOMPLEKSODAROS LAIPSNIS** – bendros  $\hat{\alpha}$  kompleksadario ir laisvo kompleksadario koncentracijų santykis ( $\Phi$ ). Jei kompleksadarys - metalas (M), tai  $\Phi$  :

$$\Phi = \frac{C_{TM}}{[M^{n+}]} = 1 + \sum_{j=1}^p \beta_j [L]^j.$$

Kaip matyti iš šios lygties,  $\Phi$  priklauso tik nuo pusiausvriosios  $\uparrow$  ligando koncentracijos.

Kaip funkcija  $\Phi$  susijusi su kitomis pagalbinėmis funkcijomis,  $\uparrow$  kompleksiniai tirpalai.

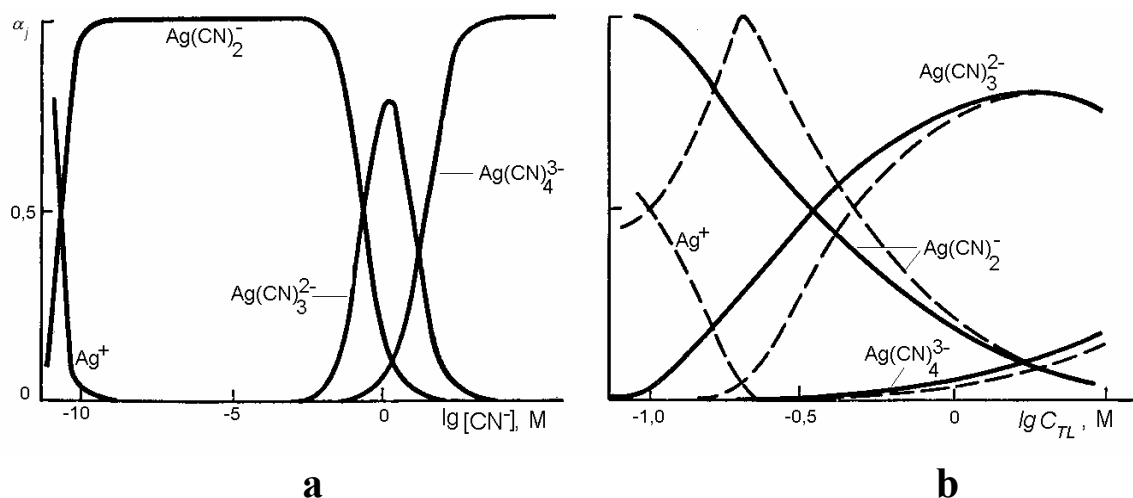
$A$  - complexation degree;

$R$  - степень комплексообразования, закомплексованность;

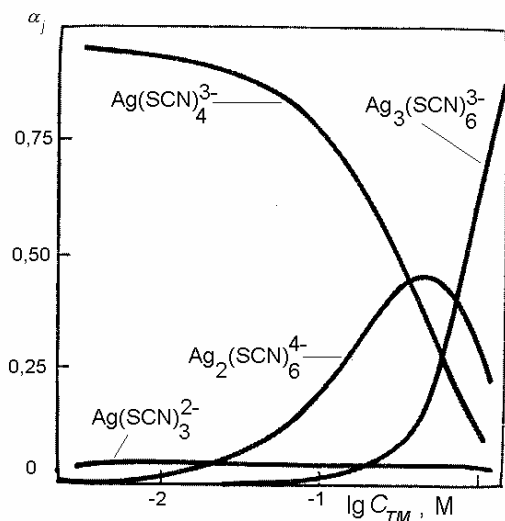
$P$  - degre (m) de formation des complexes;

$V$  - Komplexbildungsgrad (m).

**KOMPLEKSŲ PASISKIRSTYMO KREIVĖS** – komplekso arba kompleksų  $\uparrow$  parcialinės molinės dalies ( $\alpha_j$ ) priklausomybės nuo tirpalo sudėties grafinis vaizdas. Jos įgalina nustatyti tirpale esančių kompleksų sudėtį. Komplekso susidarymo laipsnis priklauso tik nuo komplekso patvarumo konstantos ( $\uparrow$  kompleksiniai tirpalai) ir pusiausvriosios  $\uparrow$  ligando koncentracijos  $[L]$ . Todėl kompleksų pasiskirstymą gana paprasta atvaizduoti  $\alpha_j$  priklausomybe nuo  $[L]$  (žr. 1 a pav.). Tačiau ir pats parametras  $[L]$  priklauso nuo bendros  $\uparrow$  kompleksadario ( $c_{TM}$ ) bei  $\uparrow$  ligando ( $c_{TL}$ ) koncentracijos, o atskirais atvejais - ir nuo pH, todėl šias priklausomybes ne visada pavyksta susieti su konkrečiomis  $c_{TM}$  ir  $c_{TL}$  vertėmis. Kad informacija apie kompleksinį tirpalą būtų pilnesnė, dažnai naudojamos kompleksų pasiskirstymo kreivės, kuriose atvaizduojamos  $\alpha$  priklausomybės nuo eksperimento metu lengvai kontroliuojamų parametrų: bendros ligando koncentracijos (žr. 1b pav.); bendros kompleksadario koncentracijos (2 pav.). Tokiose priklausomybėse išryškėja polibranduolinių kompleksų ( $\uparrow$  kompleksadaris) susidarymo sritys. Kai kuriems elektrochemijos uždaviniams spręsti naudingos  $\alpha_j$  priklausomybės nuo pH (3 pav.).

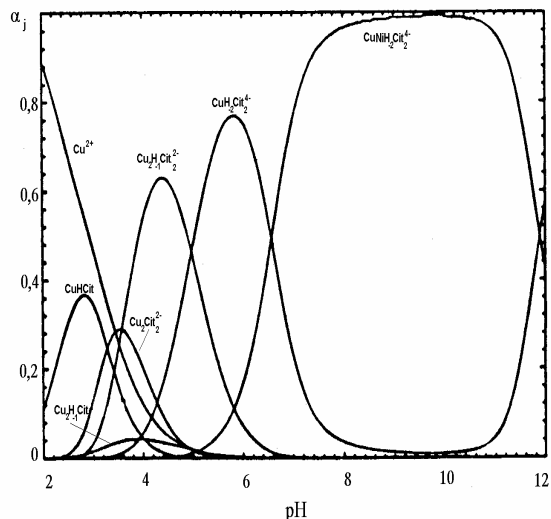


1 pav. Cianidinių Ag(I) kompleksų pasiskirstymo priklausomybė nuo pusiausvriosios ligando (CN<sup>-</sup>) koncentracijos (a); ir nuo bendros ligando koncentracijos ( $c_{TL}$ ), kai  $c_{TL} = 0,05$  M (ištininės linijos), ir  $c_{TL} = 0,10$  M (punktyrinės linijos).



2 pav. Rodanidinių Ag(I) kompleksų pasiskirstymo priklausomybė nuo bendros kompleksadario - Ag(I) koncentracijos.

*A* - curves for complex distribution;  
*R* - кривые распределения комплексов;



3 pav. Cu(II) ir Ni(II) kompleksų pasiskirstymo priklausomybė nuo pH esant bendrai ligando (citrato) koncentracijai 1 mol/l.

*P* - courbes (f) de distribution des complexes;  
*V* - Komplexverteilungskurve (f).

**KONVEKCIJA (tirpaluose)** – medžiagos pernaša kartu su judančio skysčio srautu. Konvekcinis tirpalo srautas ( $\vec{J}_{konv}$ ) yra vektorinis dydis ir priklauso nuo koncentracijos bei skysčio judėjimo greičio:

$$\vec{J}_{konv} = c\vec{u}, \quad (1)$$

čia  $\vec{u}$  - skysčio judėjimo greitis.

Natūralioji konvekcija atsiranda dėl skysčio tankio fluktuacijų, kurias sukelia koncentracijos pokyčiai arba temperatūros pokyčiai priepaviršiniame sluoksnyje.

Priverstinė konvekcija sukeliama maišant tirpalą. Konvekcija negali panaikinti difuzijos, kadangi artėjant prie paviršiaus, skysčio judėjimo greitis ( $u$ ) mažėja nuo  $u_L$ , (skysčio tūryje) iki  $u=0$  paviršiuje. Todėl kuo arčiau paviršiaus, tuo didesnę vaidmenį masės pernašoje vaidina  $\uparrow$  difuzija.

Skysčio tekėjimo greičio sumažėjimas vyksta priepaviršiniame sluoksnyje, kuris vadinamas Prandtlio sluoksniu. Kai skystis apteka plokštelę, tai sluoksnio storis  $\delta_{Pr}$ :

$$\delta_{Pr} = \sqrt{\frac{vh}{u_L}}; \quad (2)$$

čia:  $h$  - atstumas nuo apatinio plokštelės krašto;

$\nu$  - kinematinė klampa - žr. toliau (3) lygtį.

Judėjimo “perdavimas” nuo vieno skysčio sluoksnio į kitą priklauso nuo tirpalo kinematinės klamos ( $\nu$ ), kuri susijusi su skysčio klampa ( $\eta$ ) ir skysčio tankiu ( $\rho$ ):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (3)$$

Daugumai tirpalų  $\nu$  yra  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  eilės. Medžiagos difuzija priklauso nuo  $\uparrow$  difuzijos koeficiento ( $D$ ), kuris tirpaluose yra  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  eilės. Tokiu būdu, konvekcinė pernaša yra efektyvesnė už difuziją, ir esant palyginamiems  $\Delta u$  ir  $\Delta c$ , greičio gradientas gali būti mažesnis už koncentracijos gradientą. Tuomet Prandtlio sluoksnio storis turi būti didesnis už difuzijos sluoksnio storį ( $\delta_d$ ). Kai konvekcija yra stacionari, šis sluoksnis vadinamas Nernsto difuzijos sluoksniu, ir jo storis gali būti apskaičiuojamas iš lygties:

$$\left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_{x=0}}{\delta_d} \quad (4)$$

čia:  $x$  - atstumas nuo elektrodo paviršiaus,  
 $c_0$  ir  $c_{x=0}$  - atitinkamai koncentracija tirpalo tūryje ir prie paviršiaus.

Prandtlio ir difuzijos sluoksnių storius sieja lygtis:

$$\frac{\delta_d}{\delta_{Pr}} = \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3} = (Sc)^{-1/3}; \quad (5)$$

čia  $Sc$  - Šmidto skaičius ( $Sc = \nu/D$ ).

Vandeniniuose tirpaluose  $\delta_d / \delta_{Pr} \approx 0,1$ .

Difuzijos sluoksnio storis priklauso ne tik nuo skysčio judėjimo greičio, bet ir nuo fazių sąlyčio paviršiaus geometrijos. Difuzijos sluoksnyje skysčio judėjimo greičio kitimą kintant atstumui, pirmame priartėjime, galima laikyti tiesiniu. Kai skystis apteka vertikalią plokštelę, tai natūraliosios konvekcijos atveju:

$$\delta_d = \frac{1}{K} \left( \frac{\Delta v \cdot h \rho}{\Delta c \cdot g \cdot d\rho/dc} \right)^{1/4}; \quad (6)$$

čia:  $K$  - konstanta, kurios vidutinė vertė  $K=0,6$ ;  
 $h$  - atstumas nuo apatinio plokštelės krašto;  
 $g$  - laisvojo kritimo pagreitis.

Dirbtinės konvekcijos atveju skysčio judėjimą apibūdina bedimensinis dydis - Reinoldso skaičius ( $Re$ ). Kai tirpalas teka pro plokštelę, tai:

$$Re = \frac{lu_L}{\nu}; \quad (7)$$



čia  $l$  - plokštelės ilgis.

Be to, šis dydis apibūdina ir tirpalo tekėjimo tipą: jei  $Re$  yra nedidelis (iki 1500), tai skysčio judėjimas yra sluoksninis, t.y. greitis nepriklauso nuo laiko ir monotoniškai kinta didėjant atstumui nuo fazių sąlyčio ribos. Kai  $Re > 1500$ , tai judėjimas tampa turbulentiiniu, t.y. stebimos lokalinės greičio pulsacijos. Kai paviršius yra šiurkštus, tai perėjimas iš sluoksninio į turbulentiinį judėjimą gali vykti ir esant  $Re < 1500$ .

*A - convection;*  
*R - конвекция;*

*P - convection (f);*  
*V - Konvektion (f).*

**KRŪVININKAS** – judri elektringoji dalelė, kuri sukelia medžiagos elektrinį laidumą.

Dielektrikuose ir dujose krūvininkai yra laisvieji elektronai ir jonai, skysčiuose - ištirpintų elektrolitų jonai, joniniuose kristaluose - laisvieji jonai, metaluose - laisvieji elektronai, puslaidininkiuose - elektronai ir skylės.

*A - charge carrier;*  
*R - носитель заряда;*

*P - porteur (m) de charge;*  
*V - Ladungsträger (m).*

**KULONO DĖSNIS** – sąveikos tarp dviejų taškinių elektros krūvių jėga proporcinga krūvio vertei ir atvirkščiai proporcinga atstumui tarp jų kvadratui. Traukos arba atostūmio jėgos vertę tarp jonų galima apskaičiuoti iš lygties:

$$F = -\frac{z_1 z_2 e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2},$$

čia  $r$  - atstumas tarp dalelių.

Jei krūviai (jonai) yra vakuume, tai  $\epsilon=1$ .

Vienos rūšies krūviai vienas kitą stumia, o priešingos - traukia. Jei atstumas tarp krūvių  $< 10^{-15}$  m, Kulono dėsnis negalioja.

*A - Coulomb's law;*  
*R - закон Кулона;*

*P - loi (f) de Coulomb;*  
*V - Coulombsches Gesetz (n).*

**KVAZIMOLEKULĖ** ↑ jonų pora.

*A - quasi-molecule;*  
*R - квазимолекула;*

*P - quasi-molecule (f);*  
*Quasimolekül (n).*

**L A I D U M O   D I S P E R S I J A** – senoje literatūroje kartais sutinkamas terminas.

Dabar vartojama sąvoka  $\hat{\uparrow}$  dažnio efektas.

*A - dispersion of conductance;  
R - дисперсия электропроводности;*

*P - dispersion (f) de la conductibilite;  
V - Leitungsdispersion (f),  
Leitfähigkeitsdispersion (f), Dispersionseffekt  
(m).*

**L A I D U M O   K O E F I C I E N T A S** – elektrolito  $\hat{\uparrow}$  ekvivalentinio laidumo esant tam tikrai koncentracijai ( $\Lambda$ ) ir laidumo esant begaliniam prskiedimui santykis ( $\Lambda_\infty$ ). Silpnųjų elektrolitų atveju šis santykis lygus  $\hat{\uparrow}$  elektrolitinės disocijacijos laipsniui ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}; \quad (1)$$

Kai per stipraus elektrolito tirpalą teka elektros srovė, tarpjoninė sąveika yra kitokia, nei elektrolitui esant pusiausvyroje. Šiuo atveju laidumo koeficientas ( $f_\lambda$ ) įskaito visas tarpjoninės sąveikos jėgas, kai per elektrolitą teka elektros srovė:

$$f_\lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}, \quad (2)$$

Jo teorinę prasmę galima rasti iš  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Onzagerio teorijos (žr. (10), (11) arba (12) lygtis). Pvz., ribiniu atveju, kai galioja  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Hiukelio teorijos pirmasis priartėjimas ir galioja  $\hat{\uparrow}$  Onzagerio lygtis, tai stipriųjų elektrolitų atveju laidumo koeficientą galima išreikšti:

$$f_\lambda = 1 - \left( B_1 + \frac{B_2}{\Lambda_\infty} B_2 \right) \sqrt{c}; \quad (3)$$

čia  $B_1$  ir  $B_2$  žr.  $\hat{\uparrow}$  Debajaus-Onzagerio teorija.

*A - coefficient of conductivity, conductivity  
coefficient;  
R - коэффициент электропроводности;*

*P - coefficient (m) de conductivite;  
V - Leitfähigkeitskoeffizient (m).*

**L A I D U M O   M A T A V I M O   T I L T E L I S**, Kolraušo tiltelis – elektrolitų laidumo matavimo metodas varžų palyginimo būdu, pasiūlytas Kolraušo.

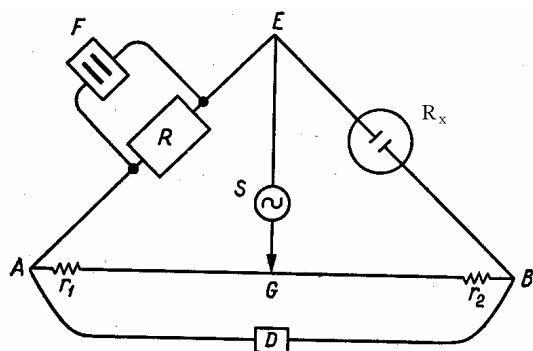
Matuojant elektrolitų varžą reikia naudoti kintamąją srovę, nes naudojant pastoviąją elektros srovę vyksta elektrolizė ir prie elektrodų pakinta elektrolito koncentracija, kartu ir elektrolito laidumas. Tuomet išmatuota varža būtų didesnė, negu tikroji.

Kolraušo tiltelio schema parodyta Pav. Jį sudaro kintamosios srovės šaltinis (kintamosios srovės dažnis 500-5000 Hz), srovės indikatorius. Į du tiltelio pečius įjungiami laidumo matavimo indelis (jo varža  $R_x$ ) ir žinoma varža  $R$ , du kiti pečiai - vielinio reochordo varžos  $AG$  ir  $GB$ . Tiltelis bus subalansuotas, kai:

$$\frac{R_x}{R} = \frac{AG}{GB},$$

ir telefonu arba kitu prietaisu (pvz., oscilografu) bus fiksuojamas silpniausias signalas. Šis Kolraušo laidumo matavimo tiltelis yra pats paprasčiausias.

Praktiniuose matavimuose paprastai naudojami sudėtingesni ir tikslesni prietaisai, kuriuose įvertinama grandinės induktyvumas ir jos elektrinė talpa. Tačiau jų principinė schema taip pat vaizduojama Kolraušo tiltelio pagalba.



Pav. Laidumo matavimo tiltelio schema.  $R_x$  - matuojama varža;  $R$  - žinoma varža;  $AB$  - reochordas;  $G$  - slankusis kontaktas;  $F$  - kintamosios srovės induktorius;  $D$  - akumuliatorius;  $S$  - telefonas ar kitas srovės indikatorius.

*A* - conductivity bridge, Kohlrausch bridge;  
*R* - мост для измерения электропроводности;

*P* - pont (m) (de mesure) de conductivite;  
*V* - Leitfähigkeitmessbrücke (f), Kohlrausch-Messbrücke (f).

**LIGANDAS** – molekulė arba jonas, kompleksiniame junginyje koordinaciniu ryšiu susijungęs su centriniu atomu. Ligandai sujungti su centriniu atomu sudaro vidinę koordinacinę sferą, pvz.,  $[AlF_6]^{3-}$ . Priklausomai nuo ryšių, kuriuos sudaro vienas ligandas, skaičiaus yra skiriami monodentatiniai, bidentatiniai ir t.t. ligandai. Jei vidinę koordinacinę sferą sudaro kelių rūšių ligandai, tai tokie kompleksai vadinami mišriais pagal ligandą kompleksais, pvz.,  $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$ . Dalis ligandų gali ir neturėti tiesioginio ryšio su kompleksadariu būdami netvirtai susiję su vidine koordinacine sfera. Jie sudaro išorinę koordinacinę sferą, pvz.,  $[Co(NH_3)_6]Cl^{2+}$ , kur  $Cl^-$  sudaro išorinę koordinacinę sferą.

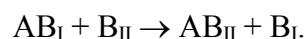
*A* - ligand;  
*R* - addend, лиганд;

*P* - ligand (m);  
*V* - Ligand (m).

**LUISO TEORIJA** – elektronų donorinė-akceptorinė rūgščių ir bazių teorija. Pagal šią teoriją rūgštinės ir bazinės savybės siejamos su elektronine junginių struktūra.

Rūgštis - medžiaga, galinti būti elektronų akceptoriumi, o bazė - medžiaga, galinti būti elektronų donoru. Tokiu būdu, bazių kategorijai galima priskirti beveik visas medžiagas, kaip ir pagal  $\uparrow$  Brionstedo teoriją, be to į šią grupę įeina inertinės dujos (pvz., Ar reaguoja su  $\text{BF}_3$  kaip bazė). Tačiau rūgščių kategorijai galima priskirti žymiai platesnį medžiagų ratą, negu pagal Brionstedo teoriją. Joms priklauso  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$  ir kt.

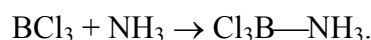
Vykstančias reakcijas galima atvaizduoti vienos bazės ( $B_I$ ) išstūmimu kita ( $B_{II}$ ):



Pvz.,



Neutralizacijos metu susidaro kovalentinė koordinacinė jungtis, todėl ši reakcija gali būti daliniu kompleksu susidarymo atveju:



Luiso teorija įgalina apjungti rūgštis ir oksidatorius į bendrą elektrofolinių junginių grupę, o bazes ir reduktorius - į nukleofilinių junginių grupę.

Luiso teorija plačiai taikoma tiriant ir aiškinant organinių reakcijų mechanizmus.

*A - Lewis theory;*  
*R - теория Льюиса;*

*P - theorie (f) de Lewis,*  
*V - Lewis-Theorie (f).*

**MASĖS BALANSO LYGTYS**  $\uparrow$  susidarymo funkcija,  $\uparrow$  joninė pusiausvyra.

*A - mass balance equations,*  
*R - уравнения материального баланса;*

*P - —;*  
*V - —.*

**MIŠRUSIS LAIDININKAS** – laidininkas, pasižymintys elektroniniu ir joniniu laidumu. Tai, pavyzdžiui, šarminių ir žemės šarminių metalų tirpalai skystame amoniake, kai kurios kietosios druskos ( $\uparrow$  kietieji elektrolitai).

*A - mixed conductor;*

*R - смешанный проводник;*

*P - conducteur (m) mixte;*

*V - Mischleiter (m).*

**MOLINIS LAIDIS** – vieno molio medžiagos, ištirpintos bet kokiame tirpiklio kiekyje, kai atstumas tarp elektrodų 1 m, o jų plotas toks, kad tūryje, esančiame tarp elektrodų, tilptų visas tirpalo tūris. Molinį laidį ( $\Lambda^*$ ) su  $\uparrow$  ekvivalentiniu laidžiu ( $\Lambda$ ) sieja sąryšis:

$$\Lambda^* = z_+ v_+ \Lambda = |z_-| v_- \Lambda.$$

Molinis laidis priklauso nuo tų pačių faktorių, kaip ir ekvivalentinis laidis.

*A - molar conductance, molar conductivity;*

*R - молярная проводимость;*

*P - conductivite (f) molaire;*

*V - molare Leitfähigkeit (f).*

### **MONODENTATINIS LIGANDAS** $\uparrow$ ligandas.

*A - monodentat ligand;*

*R - монодентатный лиганд;*

*P - ligand (m) monodente;*

*V - einzähniger Ligand (m).*

### **NERNSTO DIFUZIJSOS SLUOKSNIS** $\uparrow$ konvekcija.

*A - Nernst diffusion layer;*

*R - диффузионный слой Нернста;*

*P - couche (f) de diffusion de Nernst;*

*V - Nernstsche Diffusions-schicht (f).*

**NERNSTO-EINŠTEINO LYGTIS** – lygtis, susiejanti  $\uparrow$  jonų greitį ( $u_i$ ) arba  $\uparrow$  jonų judrį ( $U_i$ ) ir jų  $\uparrow$  difuzijos koeficientą ( $D$ ). Aprašant elektrolitų tirpalus patogiu difuzijos koeficientą sieti su jonų judriu. Šiuo atveju Nernsto-Einšteino lygtis užrašoma:

$$D_i = \frac{U_i kT}{|z_i| e_0} = \frac{U_i RT}{|z_i| F}.$$

*A - Nernst-Einstein equation;*

*R - уравнение Нернста-Эйнштейна;*

*P - equation (f) de Nernst et Einstein;*

*V - Nernst-Einsteinsche Gleichung (f).*

**ONZAGERIO LYGTIS** – lygtis, siejanti elektrolitų tirpalų  $\uparrow$  ekvivalentinį laidį ir koncentraciją. Labai praskiestuose tirpaluose (kai galioja  $\uparrow$  Debajaus-Hiukelio teorijos pirmasis priartėjimas):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (B_1 \Lambda_\infty + B_2) \sqrt{c}, \quad (1)$$

čia: 
$$B_1 = \frac{|z_+ z_-| F^3}{3\pi N_A (2\epsilon_0 \epsilon RT)} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}};$$

$$B_2 = \frac{(z_+ + |z_-|)F^3}{6\pi N_A \eta} \cdot \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon RT}} ;$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}}{|z_-| \lambda_{\infty,+} + z_+ \lambda_{\infty,-}} .$$

Smulkiau žr. ↑ *Debajaus-Onzagerio teorija*.

*A* - Onsager equation;

*R* - уравнение Онзагера;

*P* - equation (f) d'Onsager;

*V* - Onsager-Gleichung (f).

**OSTVALDO PRASKIEDIMO DĒSNIS** – dēsnis, siejantis silpnojo elektrolito ↑ *elektrolitinės disociacijos laipsnį* ( $\alpha$ ), tariamąją disociacijos konstantą (↑ *elektrolitinės disociacijos konstanta*) ir elektrolito koncentraciją arba praskiedimą (*V*). . Pvz., binarinio 1,1-tipo elektrolito atveju:

$$K' = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} ; \quad (1)$$

čia *K'* - tariamoji disociacijos konstanta,  
*V* - praskiedimas ( $V=1/c$ ).

Šią lygtį 1888 m. išvedė W. Ostvaldas. Iš lygties seka, kad disociacijos laipsnis priklauso nuo elektrolito koncentracijos (dar ↑ *elektrolitinės disociacijos laipsnis*).

Disociacijos laipsnis susijęs su elektrolito ↑ *ekvivalentiniu laidžiu*:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} . \quad (2)$$

Tuomet iš (1) ir (2) lygčių gauname kitą Ostvaldo praskiedimo dėsni išraišką:

$$K' = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)} = \frac{(\Lambda / \Lambda_{\infty})^2 c}{(1 - \Lambda / \Lambda_{\infty})} . \quad (3)$$

Naudojantis šia lygtimi galima apskaičiuoti elektrolitinės disociacijos konstantą iš elektrolitų laidumo matavimų duomenų.

*A* - Ostwald's dilution law;

*R* - закон разведения Оствальда;

*P* - loi (f) de dilution d'Ostwald;

*V* - Ostwaldsches Verdünnungs-gesetz (n).

**PAKOPINĖ KOMPLEKSO PATVARUMO KONSTANTA** – ↑ *kompleksiniai tirpalai*.

*A* - consecutive complex stability constant;

*R* - ступенчатая константа стойкости

*P* - constante (f) successive d'stabilite de complexe;

*V* - individuelle stabilitäskonstante (f) des

комплекса;

Komplexes

**PARCIALINĖ MOLINĖ DALIS** – šis terminas parodo kokia dalis kompleksadario molių skaičiaus sudaro konkretų kompleksinį junginį (pvz.,  $ML_j^{n+}$ ) ir jo molinę dalį  $\alpha_j$  tirpale:

$$\alpha_j = \frac{[ML_j^{n+}]}{c_{TM}} = \frac{\beta_j [L]^j}{\sum_{j=0}^p \beta_j [L]^j}; \quad (1)$$

čia:  $\beta_j$  - komplekso patvarumo konstanta;  
 $c_{TM}$  - bendra  $\uparrow$  kompleksadario koncentracija;  
 $[L]$  - pusiausviroji  $\uparrow$  ligando koncentracija;  
 $j$  - komplekso koordinacinis skaičius.

Kaip seka iš (1) lygties,  $\alpha_j$  priklauso tik nuo pusiausvirošios ligando koncentracijos ir komplekso patvarumo konstantos.

Jei kompleksadarys -metalas, tai laisvų metalo jonų parcialinė dalis  $\alpha_M$ :

$$\alpha_M = \alpha_0 = \frac{1}{\sum_{j=0}^p \beta_j [L]^j}, \quad (2)$$

o  $\uparrow$  susidarymo funkcija ( $\bar{n}$ ):

$$\bar{n} = \frac{\partial \ln \alpha_j}{\partial \ln [L]}. \quad (3)$$

Kaip funkcija  $\alpha_j$  susijusi su kitomis pagalbinėmis funkcijomis,  $\uparrow$  kompleksiniai tirpalai.

$A$  - partial molar fraction;

$R$  - парциальная мольная доля;

$P$  - fraction (f) molaire partiel; (?)

$V$  - Partialmol(en)bruch (m).

**PAVIRŠIAUS ĮTEMPIS** – darbas, kurį reikia atlikti, kad paviršiaus plotas padidėtų vienetų (SI sistemosje -  $1 \text{ m}^2$ ), arba kitaip - paviršiaus ploto vieneto laisvoji energija.

Laisvosios energijos perteklius paviršiuje atsiranda todėl, kad molekulių sąveikos jėgos skysčio viduje ir paviršiuje yra skirtingos. Skysčio viduje esančias molekules iš visų pusių veikia gretimos skysčio molekulės, ir šių jėgų atstojamoji lygi nuliui. Paviršiuje esančios molekulės su dujinėje fazėje esančiomis molekulėmis sąveikauja silpniau nei su skystoje fazėje esančiomis molekulėmis ir sąveikos jėgų atstojamoji nukreipta į skysčio vidų statmenai jo paviršiui. Izoterminėmis sąlygomis didindami paviršiaus plotą vis didesnę dalį

molekulių iš tūrinės fazės perkeliame į paviršių (esant pastoviam tūriui), nugalėdami tarpmolekulinės sąveikos jėgas, t.y. atlikdami darbą. Šis darbas ( $\Delta W$ ) ir yra lygūs paviršiaus laisvosios energijos padidėjimui, ir susijęs su paviršiaus ploto ( $s$ ) padidėjimu:

$$\Delta W = \sigma \Delta s; \quad (1)$$

čia  $\sigma$  - proporcingumo koeficientas, vadinamas paviršiaus įtemptimi.

Iš (1) lygties seka, kad paviršiaus įtempties vienetas SI sistemoje yra  $J/m^2$ , arba  $N/m$ , tačiau dažnai išreiškiama ir  $erg/cm^2$  bei  $dyn/cm$ . Paviršiaus įtempties reikšmės sąlytyje skystis-sotieji garai ir sąlytyje skystis-oras sutampa.

Paviršiaus įtemptis matuojama tiesiogiai ir yra svarbi molekulinė konstanta, apibūdinanti tirpiklio arba tirpalo polingumą, bei susijusi su kitomis konstantomis, pvz., dipolio momentu ( $\mu$ ) poliarizuojamumu ir  $\uparrow$  santykinė dielektrinė skvarba (žr. lentelę).

Paviršiaus įtemptį žymiai sumažina  $\uparrow$  paviršinio aktyvumo medžiagos.

**Lentelė.** Kai kurių skysčių paviršiaus įtemptis ( $\sigma$ ), santykinė dielektrinė skvarba ( $\epsilon$ ) ir dipolinis momentas ( $\mu$ ) 20 °C.

Skystis	$\sigma$ , din/cm	$\epsilon$	$\mu$
Heksanas	18,4	1,9	0
Etanolis	22,8	25,8	1,70
Acetonas	23,7	21,4	2,95
Acto rūgštis	27,8	21	–
Benzenas	28,9	2,2	0
Anilinas	42,9	7,2	1,51
Glicerolis	63,4	56,2	–
Vanduo	72,75	81,0	1,84
Gyvsidabris	471,6	( $\infty$ )	–

*A - surface tension;*

*R - поверхностное натяжение;*

*P - tension (f) superficielle;*

*V - Oberflächenspannung (f).*

**PAVIRŠINIO AKTYVUMO MEDŽIAGA** – medžiaga, kuri adsorbuojasi fazių skiriamajame paviršiuje ir sumažina  $\uparrow$  paviršiaus įtemptį. Vandeniniuose tirpaluose paviršinio aktyvumo medžiagos, paprastai, yra difiliniai organiniai junginiai, turintys hidrofobinę (angliavandenilio radikalą) ir hidrofilinę (hidroksido, karboksilo, aminogrupių, sulfo ir t.t.) molekulių dalį.



Tokie junginiai geba adsorbuotis iš terpės (vandeninių tirpalų) skysčio ir oro, skysčio ir skysčio, skysčio ir kietojo kūno paviršiuje. Paviršinio aktyvumo medžiagos aktyvumą lemia molekulės hidrofobinės dalies ilgis (masė), taip pat hidrofobinės ir hidrofobinės dalies santykis.

Pagal hidrofilines grupes medžiagos skirstomos į jonines ir nejonines. Joninės medžiagos vandenyje disocijuoja į jonus, iš kurių vieni adsorbuojasi fazių sąlyčio paviršiuje, kiti - ne. Jei adsorbuojasi anijonai, medžiagos vadinamos anijoninėmis, jei katijonai - katijoninėmis. Anijoninės medžiagos yra aukštesniosios organinės rūgštys ir jų druskos (muilai), alkilų sulfatai  $ROSO_3Na$ , alkilų ir arilų sulfonatai  $RC_6H_4SO_3Na$ , katijoninės - aminorai ir jų dariniai, ketvirtinės fosfonio ir tretinės sulfonio ar amonio bazės. Joninės medžiagos dar būna amfoterinės (amfolitinės)  $RNH(CH_2)_nCOOH$  - jų adsorbcines savybes lemia rūgštinės arba bazinės grupės.

Nejoninės medžiagos yra vandenyje nedisocijuojantys junginiai, pavyzdžiui, polioksietileno eteriai  $RCH_2O(C_2H_4O)_nH$  ir esteriai  $RCOO(C_2H_4O)_nH$ .

Atskirą paviršinio aktyvumo medžiagų grupę sudaro stambiamolekuliniai junginiai - joniniai ir nejoniniai vandenyje tirpūs polimerai, pavyzdžiui, poliakrilo rūgštis, polivinilo alkoholis, želatina.

*A - surface-active substance, surfactant;*  
*R - поверхностно-активное вещество;*

*P - substance (f) tensio-active;*  
*V - oberflächenaktive Stoff (m),*  
*grenzflächenaktive Stoff (m), Surfactant (m).*

**PERNAŠOS REIŠKINIAI** – negrįžtamieji procesai, kurių metu sistemoje pernešamas elektros krūvis, masė, impulsas, energija ir kiti fizikiniai dydžiai.

Kitimus nepusiausviroje sistemoje (pvz., elektrolito tirpale) sąlygoja cheminės reakcijos ir pernašos reiškiniai. Pernašos reiškiniai sukelia išoriniai laukai, sistemos erdvinės struktūros, slėgio, vidutinio dalelių greičio gradientai (nevienalytiškumai). Pernašos reiškiniai grąžina sistemą į pusiausvirą būseną.

Svarbiausieji tirpalų chemijoje yra šie pernašos reiškiniai:

1. ↑ *difuzija* - medžiagos pernaša, kurią sukelia cheminių potencialų skirtumas sistemos viduje arba tarp sistemos ir aplinkos;
2. ↑ *jonų migracija* (elektros srovė) - kryptingas elektringųjų dalelių (jonų) judėjimas elektriniame lauke;
3. ↑ *konvekcija* - medžiagos pernaša išorinių jėgų poveikyje, pvz., tirpalo maišymo metu;

4. šilumos mainai ( $\uparrow$  šiluminė difuzija) - energijos mainai tarp dalelių arba tarp sistemos ir aplinkos, turinčių skirtingą temperatūrą.

*A - transfer phenomena, transport phenomena;*  
*R - явления переноса;*

*P - phenomenes (m,pl) de transfert;*  
*V - Übertragungerscheinungen (f,pl).*

**PERNAŠOS SKAIČIUS** – dydis, lygus elektros kiekio  $Q_i$ , kurį perneša vienos rūšies jonai tirpale, ir elektros kiekio  $Q$ , kurį perneša visi to tirpalo jonai, santykiui:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \quad (1)$$

Dėl skirtingo  $\uparrow$  jonų judrio jonai perneša skirtingus elektros kiekius, tačiau kaip seka iš (1) lygties:

$$\sum_i t_i = \frac{\sum_i Q_i}{Q} = 1. \quad (2)$$

Jonų pernašos skaičius galima susieti su  $\uparrow$  jonų judriais ( $U_i$ ) ir  $\uparrow$  ekvivalentiniais laidžiais. Ir stiprojo elektrolito atveju:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{U_i}{\sum_i U_i} = \frac{\lambda_i}{\sum_i \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\Lambda}, \quad (3)$$

o silpnojo elektrolito atveju:

$$t_i = \alpha \frac{\lambda_i}{\sum_i \lambda_i} = \alpha \frac{\lambda_i}{\Lambda}; \quad (4)$$

čia  $\alpha$  - elektrolito disocijacijos laipsnis.

Kaip matyti iš lygčių (1-4), pernašos skaičius priklauso nuo visų tirpale esančių jonų judrių arba jonų laidumų, todėl pernašos skaičius apibūdina ne atskirą joną, bet joną konkrečiame elektrolite. Pavyzdžiui,  $\text{SO}_4^{2-}$  jonų pernašos skaičius  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir  $\text{Cu SO}_4$  tirpaluose bus skirtingas.

Kadangi ir jonų judriai, ir  $\uparrow$  jonų ekvivalentinis laidis priklauso nuo koncentracijos, tai ir pernašos skaičius turi nuo jos priklausyti. Šią priklausomybę galima gauti remiantis  $\uparrow$  Debajaus-Onzagerio teorija (žr. (5-6) lygtis), t.y. minėtas jonų laidumų išraiškas įstatyti į pernašos skaičiaus lygtį (3). Jei elektrolitą sudaro tik vienos rūšies katijonai ir vienos rūšies anijonai, tai pvz., katijonų pernašos skaičius:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+ - \left[ \frac{z_+ B_2 \sqrt{I}}{(z_+ + |z_-|)(1 + \kappa a)} \right]}{\Lambda_\infty - \frac{B_2 \sqrt{I}}{(1 + \kappa a)}}; \quad (5)$$

čia  $B_2 = \frac{(z_+ + |z_-|)F^3}{6\pi N_A \eta} \cdot \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon RT}}$  (smulkiau  $\uparrow$  Debajaus-Onzagerio teorija),

$\kappa^{-1}$  -  $\uparrow$  Debajaus ekranavimo spindulys,

$a$  - efektyvusis jono spindulys ( $\uparrow$  Debajaus-Hiukelio teorija, antrasis priartėjimas).

Iš (5) lygties seka, kad stipriųjų elektrolitų atveju, kai  $t_+ > 0,5$ , tai didėjant koncentracijai, pernašos skaičius didėja. Kai  $t_+ < 0,5$  tai didėjant koncentracijai, jis mažėja. 1,1-tipo elektrolitams (5) lygtis galioja iki koncentracijų 1 mol/l. Eksperimentinės kai kurių katijonų pernašos skaičiaus priklausomybės nuo koncentracijos pateiktos pav.

Praskiestuose tirpaluose pernašos skaičiaus priklausomybė nuo koncentracijos gali būti išreikšta empirine lygtimi, analogiška Kolraušo kvadratinės šaknies dėsniai ( $\uparrow$  ekvivalentinis laidis):

$$t_i = t_{i,\infty} + B\sqrt{c} \quad (6)$$

čia:  $t_{i,\infty}$  - jono pernašos skaičius begaliniame praskiedime,  
 $B$  - konstanta (daugeliui jonų ji labai maža).

Taip pat pakankamai gerai pernašos skaičiaus priklausomybę nuo koncentracijos aprašo ir empirinė Šedlovskio lygtis:

$$\frac{1}{t_i} = \frac{1}{t_{i,\infty}} + A\sqrt{c} - Bc; \quad (7)$$

čia  $A$  ir  $B$  - konstantos.

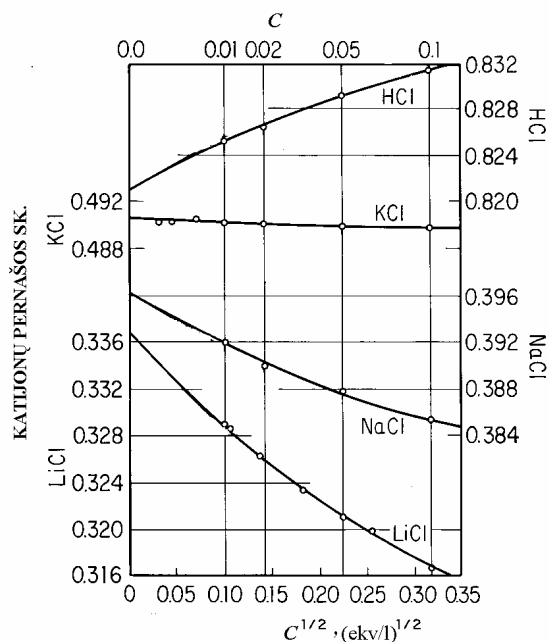
Temperatūros įtaka pernašos skaičiams neįdomi. Kai kurių elektrolitų katijonų pernašos skaičiaus priklausomybė nuo temperatūros pateikta lentelėje.

Skiriami  $\uparrow$  tikrieji ir  $\uparrow$  tariamieji pernašos skaičiai.

Pernašos skaičiai nustatomi  $\uparrow$  Hitorfo metodu,  $\uparrow$  judančios ribos metodu, matuojant koncentracinių elementų įtampą.

**Lentelė.** Katijonų pernašos skaičiaus priklausomybė nuo temperatūros 0,1 N tirpaluose.

Elektrolitas	Temperatūra (°C)			
	15	25	35	45
HCl	0,840	0,831	0,823	0,814
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,819	0,807	0,793
KCl	0,492	0,490	0,489	0,487
CaCl <sub>2</sub>	0,402	0,407	0,412	–
NaCl	0,382	0,385	0,389	0,393



Pav. Kai kurių katijonų pernašos skaičiaus priklausomybės nuo koncentracijos.

*A* - transfer(ence) number, transport number;

*R* - число переноса;

*P* - nombre (m) de transfert, nombre (m) de transport;

*V* - Überführungszahl (f), Transportzahl (f).

**pH** ↑ vandenilio jonų rodiklis.

**PIRMOSIOS RŪŠIES LAIDININKAS** – laidininkas, kuriame elektros srovę perneša elektronai. Tekant elektros srovei, šiuose laidininkuose medžiaga nepernešama. Keliant temperatūrą elektroninis laidumas mažėja.

Pirmosios rūšies laidininkai - tai kieti ir skysti metalai, kai kurie nemetalai ir druskos (grafitas, cinko sulfidas).

*A* - electronic conductor, first class conductor;

*R* - проводник первого рода;

*P* - conducteur (m) de premiere classe;

*V* - Leiter (m) erster Klasse, Leiter (m) erster Ordnung.

**POLIDENTATINIS LIGANDAS** ↑ ligandas.

*A - multidentate ligand, polyfunctional ligand;*  
*R - полиденатный лиганд;*

*P - ligand (m) multidentate;*  
*V - mehrzähliger Ligand (m), mehrwertiger*  
*Ligand (m)*

**POLIELEKTROLITAI** - tai polimerai, kurių molekulėje yra jonogeninių grupių. Šių junginių tirpaluose  $\uparrow$  *elektrolitinės disociacijos* metu susidaro bent vienos rūšies makromolekuliniai jonai, apsupti mažos molekulinės masės priešingo krūvio ženklo jonų.

Pagal tai, kokių grupių yra polielektrolituose jie skirstomi į polimerines rūgštis (pavyzdžiui, poliakrilo rūgštis), polimerines bazines (polivinilpiridinas, polietileniminas) ir poliamfolitus ( $\uparrow$  *amfolitų tirpalai*).

Elektrochemines polielektrolitų savybes apsprendžia jų polimerinė struktūra. Net ir labai praskiestuose polielektrolitų tirpaluose molekulių viduje yra didelis krūvio tankis, kuris mažina angliavandenilinių grupių judrumą, todėl pasikeičia tirpalų osmosinės savybės, šviesos dispersija ir kt.

Tokių junginių  $\uparrow$  *elektrolitinė disociacija* pasižymi kai kuriais ypatumais, sąlygojamais elektrostatinės sąveikos: tarp turinčių vienodą krūvį makromolekulių grupių atsiranda stūmos jėgos ir pritraukiami priešingo ženklo mažos molekulinės masės jonai (priešjonai). Stūmos jėgos stiprėja skiedžiant polielektrolitų tirpalus.

Tarkime, kad polikarboninės rūgšties polimerizacijos laipsnis yra  $N$ , t.y. molekulėje yra  $N$  grupių, kurios gali disocijuoti, ir iš kurių disocijavo  $n$  grupių. Jei pirmos polielektrolito rūgštinės grupės disociacijos konstanta  $K_0$ , o esant jau disocijuotoms  $n$ -grupių -  $K_n$ , tai narys  $-kT \ln K_0$  yra lygus Gibso energijos pokyčiui, kai disocijuoja neutrali molekulė. Narių  $-kT \ln K_0$  ir  $-kT \ln K_n$  skirtumas yra lygus elektriniam darbui, kurį reikia atlikti, kad pašalinti dar vieną protoną iš  $n$ - kartų jonizuotos molekulės. Jei elektrinė energija yra  $G_e$ , tai elektrinis darbas lygus  $\frac{\partial G_e}{\partial n}$  ir:

$$-kT \ln K_n = -kT \ln K_0 + \frac{\partial G_e}{\partial n}.$$

Iš statistinių ir elektrostatinių sampratų gaunama elektrinio darbo išraiška:

$$\left( \frac{\partial G_e}{\partial n} \right)_{x,h} = \frac{ne^2}{2\pi\epsilon h} \left( 1 + \frac{6h}{\kappa NA^2} \right); \quad (1)$$

čia:  $A$  - polimero vienos grandies ilgis;  
 $h$  - atstumas tarp molekulės galų, esant tam tikrai konfigūracijai;  
 $\kappa^{-1}$  -  $\uparrow$  *Debajaus ekranavimo spindulys*.

Eksperimentiniai duomenys rodo, kad daugumos polielektrolitų  $\uparrow$  disocijacijos laipsnis ( $\alpha$ ) yra lygus  $\alpha=n/N$ . Tuomet:

$$K_n = \frac{[H^+]\alpha}{1-\alpha} = \frac{[H^+]n}{N-n}, \quad (2)$$

ir pH priklausomybės lygtis:

$$pH = pK_0 - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{1}{2,303kT} \frac{\partial G_e}{\partial n}. \quad (3)$$

Kaip matyti iš (1) ir (2) lygčių, polielektrolito disocijacijos pusiausvyra priklauso ne tik nuo  $\uparrow$  Debajaus ekranavimo spindulio, o tuo pačiu, ir nuo visų faktorių, nuo kurių jis priklauso ( $\uparrow$  joninės jėgos, temperatūros ir tirpiklio  $\uparrow$  santykinės dielektrinės skvarbos), bet ir nuo parametro  $h$ . Šio parametro vertę apsprendžia molekulinės forma tiriamose sąlygose. Tačiau narys  $\frac{\partial G_e}{\partial n}$  nuo molekulinės masės nepriklauso ir pH priklausomybė aprašoma (3) lygtimi.

Poliamfolito atveju pH priklausomybės lygtys:

$$pH = pK_{0,a} - \lg \frac{1-\alpha_a}{\alpha_a} + \frac{1}{2,303kT} \frac{\partial G_e}{\partial n_a}; \quad (4a)$$

$$pH = pK_{0,b} - \lg \frac{1-\alpha_b}{\alpha_b} + \frac{1}{2,303kT} \frac{\partial G_e}{\partial n_b}; \quad (4b)$$

čia:  $K_{0a}$  ir  $K_{0b}$  - amfolito rūgštinės ir bazinės grupės atitinkamos disocijacijos konstantos,  $\alpha_a=n_a/N_a$ ,  $\alpha_b=n_b/N_b$ .

Lygtys (4a) ir (4b) negalioja izoelektriniame taške ( $\uparrow$  amfolitų tirpalai). Polielektrolito molekulių viduje atsiranda didelės traukos jėgos, ir todėl šiame taške jų tirpumas sumažėja ir iškrenta nuosėdos.

*A - polyelectrolyte;*  
*R - полиэлектролит;*

*P - polyelectrolyte (m);*  
*V - Polyelektrolyt (m).*

### RELAKSACIJOS EFEKTAS $\uparrow$ Debajaus-Onzagerio teorija.

*A - relaxation effect;*  
*R - эффект релаксации; релаксационный эффект;*

*P - effet (m) de relaxation;*  
*V - Relaxationseffekt (m).*

**ROBINSONO-STOKSO MODELIS** – stipriųjų elektrolitų tirpalų teorijos modelis, priimantis dėmesin solvatacijos įtaką  $\uparrow$  aktyvumo koeficientui, ir įgalinantis

apskaičiuoti jonų aktyvumo koeficientus pagal ↑ *Debajaus -Hiukelio teorijos* trečiąjį priartėjimą:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI \quad (1)$$

čia:  $C$  - empirinė konstanta;  $A = \frac{e_0^2 N_A^{1/2}}{2,303 \cdot 4\pi\sqrt{2}(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}}$ ;  $B = \sqrt{\frac{2e_0^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$ . Smulkiau ↑ *Debajaus - Hiukelio teorija*.

Šis modelis leidžia apskaičiuoti narį  $CI$ .

R. Robinsonas ir R. Stoksas (1948 m.) priėmė, kad Debajaus-Hiukelio teorijos antrasis priartėjimas turi būti taikomas ne laisviems o solvatuotiems jonams. Dalis tirpiklio molekulių surišama jonų solvatiniiais apvalkalais. Todėl solvatuotų jonų molinė dalis nebus lygi nesolvatuotų jonų molinei daliai.

Tarkime, kad 1 moliui ištirpintos medžiagos tenka  $s$  molių tirpiklio. Dėl solvatacijos tam tikra tirpiklio dalis ( $h$  molių) solvatuoja jonus, ir jau neatlieka tirpiklio funkcijų. Jei elektrolitas disocijuodamas skyla į  $v_+$  katijonų ir  $v_-$  anijonų, tai  $h$  molių tirpiklio katijonus solvatuoja  $v_+h_+$  molių, o anijonus -  $v_-h_-$ . Akivaizdu, kad  $h = v_+h_+ + v_-h_-$ . Tuomet nesolvatuoto tirpiklio molių skaičius:  $s-h$ .

Sistemos tirpiklis-tirpinys Gibso energija ( $\Delta G$ ), išreikšta per cheminius potencialus nepriklauso nuo to, ar jonai yra solvatuoti ar nesolvatuoti, ir gali būti užrašyta:

$$\Delta G = s\mu_t + v_+\mu_+ + v_-\mu_- \quad (2)$$

čia:  $\mu_t$  - tirpiklio cheminis potencialas,  
 $\mu_+$ ,  $\mu_-$  - atitinkamai kationų ir anijonų cheminiai potencialai.

Solvatuotų jonų atveju Gibso energija:

$$\Delta G = (s-h)\mu'_t + v_+\mu'_+ + v_-\mu'_- \quad (3)$$

Čia, bei toliau, štrichas reiškia, kad atitinkami dydžiai užrašyti solvatuotiems jonams.

Kadangi abiem atvejais užrašyta tos pačios sistemos Gibso energija, tai dešinėsios (2) ir (3) lygčių pusės turi būti lygios:

$$s\mu_t + v_+\mu_+ + v_-\mu_- = (s-h)\mu'_t + v_+\mu'_+ + v_-\mu'_- \quad (4)$$

Priimama, kad tirpiklio standartinis cheminis potencialas neprikaluso nuo to, ar tirpiklis yra "laisvas", ar sudaro solvatacinį sluoksnį. Tuomet įrašę į (3) lygtį cheminio

potencialo priklausomybės nuo koncentracijos ( $\hat{\mu}$  cheminis potencialas) išraišką, sutraukę panašius narius ir sugrupavę, gauname:

$$\frac{v_+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^0) + \frac{v_-}{RT}(\mu_-^0 - \mu_-^0) + \frac{h}{RT}\mu_i^0 + h \ln a_i + v_+ \ln f_+ + v_- \ln f_- + v_+ \ln N_+ + v_- \ln N_- - v_+ \ln N'_+ - v_- \ln N'_- = v_+ \ln f'_+ + v_- \ln f'_- \quad (5)$$

čia:  $v = v_+ + v_-$ ;  
 $a_i$  - tirpiklio  $\hat{\mu}$  aktyvumas,  
 $\mu_i^0$  - atitinkamų komponentų standartiniai cheminiai potencialai,  
 $N_i$  - atitinkamų komponentų molinės dalys:

$$N_+ = \frac{v_+}{v+s}; N_- = \frac{v_-}{v+s}; N'_+ = \frac{v_+}{v+s-h}; N'_- = \frac{v_-}{v+s-h}. \quad (5 a)$$

Į keturių pabrauktų (5) lygtįje narių sumą įstatę (5 a) išraiškas, gauname:

$$\frac{v_+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^0) + \frac{v_-}{RT}(\mu_-^0 - \mu_-^0) + \frac{h}{RT}\mu_i^0 + h \ln a_i + v_+ \ln f_+ + v_- \ln f_- + v \ln \frac{v+s-h}{v+s} = v_+ \ln f'_+ + v_- \ln f'_- \quad (6)$$

Kadangi esant begaliniam praskiedimui ( $s \rightarrow \infty$ ) jonų  $f_i \rightarrow 1$ , tai (6) lygtis galios tik tuomet, kai:

$$\frac{v_+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^0) + \frac{v_-}{RT}(\mu_-^0 - \mu_-^0) + \frac{h}{RT}\mu_i^0 = 0. \quad (7)$$

Iš (6) ir (7) lygčių galima užrašyti elektrolito vidutinio aktyvumo koeficiento ( $\hat{\mu}$  aktyvumo koeficientas) išraišką:

$$\ln f'_\pm = \ln f_\pm + \frac{h}{v} \ln a_i + \ln \frac{v+s-h}{v+s}. \quad (8)$$

Jei naudoti molialinių koncentracijų skalę, tai (8) galima perrašyti:

$$\ln f'_\pm = \ln f_\pm + \frac{h}{v} \ln a_i + \ln [1 + 0.001(v-h)M_i m_\pm]; \quad (9)$$

čia:  $M_i$  - tirpiklio santykinė molekulinė masė,  
 $m_\pm$  - tirpinio molialinė koncentracija.

Šios lygties išraiška yra identiška (1), o pagal Robinsono-Stokso modelį  $\ln f'_\pm$  galima prilyginti nariui  $CI$ , ir gauname galutinę aktyvumo koeficiento išraišką, kuri vadinama Robinsono-Stokso lygtimi:

$$\lg f'_\pm = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - \frac{2.303h}{v} \lg a_i - 2.303 \lg [1 + 0.001(v-h)M_i m_\pm]. \quad (10)$$



Esantis (10) lygtyje narys  $h$  pagal savo prasmę yra artimas elektrolito  $\uparrow$  hidratacijos skaičiui. (10) lygtis 1-1 tipo elektrolitams galioja iki koncentracijų 4 mol/l.

*A - Robinson- Stokes model;*

*P - modele (m) de Robinson et Stokes;*

*R - модель Робинсона - Стокса;*

*V - Robinson-Stokessches Modell (n).*

**SANTYKINĖ DIELEKTRINĖ SKVARBA** – dydis, parodantis kiek kartų sąveikos jėga tarp dviejų elektros krūvių tiriamoje terpėje yra silpnesnė už sąveiką vakuume.

Tirpiklio santykinė dielektrinė skvarba rodo jo gebėjimą atskirti priešingo ženklo daleles ( $\uparrow$  elektrolitinė disociacija,  $\uparrow$  solvatacija). Tirpikliuose, kurie pasižymi didele dielektrine skvarba (pavyzdžiui, vandenyje), reikalingas mažesnis darbas teigiamųjų jonų atskyrimui nuo neigiamųjų jonų nei, pavyzdžiui, etanolyje ir, atitinkamai, tų pačių neorganinių medžiagų  $\uparrow$  disociacijos laipsnis yra didesnis. Dielektrinė skvarba yra svarbus dydis, kai įvertinama praskiestų rūgščių arba bazių stiprumas.

Susidarant elektrolitų tirpalams, dalis tirpiklio molekulių orientuosis jonų sukurtame elektriniame lauke. Dėl to tirpiklio dielektrinė skvarba sumažės, o jos sumažėjimas bus žymiausias betarpiškai prie jono. Tačiau įvairiuose skaičiavimuose dažnai priimama, kad tirpalo dielektrinė skvarba lygi tirpiklio dielektrinei skvarbai. Kai kurių tirpiklių santykinės dielektrinės skvarbos ( $\epsilon$ ) pateiktos lentelėje.

**Lentelė.** Kai kurių tirpiklių santykinės dielektrinės skvarbos ( $\epsilon$ ).

Tirpiklis	$\epsilon$	Tirpiklis	$\epsilon$
formamidas	109	amoniakas (-35°C)	22
vanduo	80,36	acetonas	21,45
skruzdžių rūgštis	57	piridinas	12,3
etilenglikolis	41,2	acto rūgštis	6,1
etanolaminas	37,7	chloroformas	4,8
acetonitrilas	37	benzenas	2,29
metanolis	33,7	dioksanas	2,24
etanolis	24,5		

*A - relative dielectric constant, relative permittivity;*

*P - constante (f) dielectrique relative;*

*R - относительная диэлектрическая проницаемость;*

*V - relative Dielektrizität konstante (f), Dielektrizitätszahl (f), Elektrizierungsahl (f).*

**SAVITASIS ELEKTROLITINIS LAIDIS** –  $1 \text{ m}^3$  elektrolito, esančio tarp dviejų  $1 \text{ m}^2$  ploto elektrodų, elektrinis laidis.

Tai dydis ( $\chi$ ) atvirkščias savitajai laidininko varžai ( $\rho$ ):

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{sR}; \quad (1)$$

čia:  $l$  - laidiniko ilgis;  
 $s$  - laidiniko skerspjūvio plotas;  
 $R$  - laidiniko varža.

Iš čia seka, kad savitojo elektrolitinio laidžio dimensija  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  arba  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ , tačiau dažnai naudojami ir kiti matavimo vienetai:  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  arba  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Pastarieji seka iš kito savitojo elektrolitinio laidžio apibrėžimo, būtent, kad tai - 1  $\text{cm}^3$  elektrolito, esančio tarp dviejų 1  $\text{cm}^2$  ploto elektrodų, elektrinis laidis.

Kaip ir visuose laidininkuose, taip ir elektrolitų tirpaluose, galioja Omo dėsnis, kuri srovės tankiui ( $\vec{j}$ ) galima užrašyti taip:

$$\vec{j} = -\chi \text{grad}\varphi. \quad (2)$$

Be to, galioja Faradėjaus dėsnis (*↑ Faradėjaus dėsniai*):

$$\vec{j} = \sum_i z_i F \vec{J}_i; \quad (3)$$

čia  $\vec{J}_i$  -  $i$ -tojo jono krūvio pernašos srautas.

Krūvio pernašos srauto elektrolitų tirpaluose varomoji jėga yra elektrinio potencialo ( $\varphi$ ) gradientas. Kaip ir *↑ jonų migracijos* atveju, jis proporcingas dar ir jonų koncentracijai bei *↑ jonų greičiui* ( $u_i$ ), arba *↑ jonų judriui* ( $U_i$ ), arba *↑ jonų ekvivalentiniam laidžiui* ( $\lambda_i$ ):

$$\vec{J}_i = -z_i F u_i c_i \text{grad}\varphi = -\frac{z_i}{|z_i|} U_i c_i \text{grad}\varphi = -\frac{z_i}{|z_i| F} \lambda_i c_i \text{grad}\varphi. \quad (4)$$

Tuomet iš (3) ir (4) lygčių gauname:

$$\chi = \sum_i z_i^2 F^2 u_i c_i = \sum_i |z_i| F U_i c_i = \sum_i |z_i| \lambda_i c_i. \quad (5)$$

Kaip matyti iš (5) lygties, praskiestuose tirpaluose savitasis laidis yra tiesinė koncentracijos funkcija.

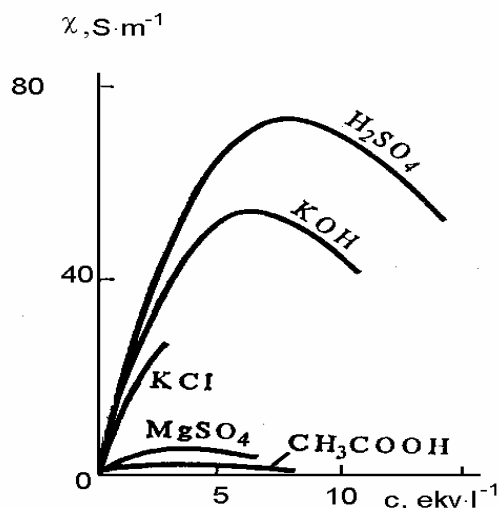
Kai kurių elektrolitų savitojo laidžio priklausomybė nuo koncentracijos parodyta paveiksle. Kai  $c \rightarrow 0$ , tai  $\chi$  artėja prie vandens savitojo laidžio vertės ( $\sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), kurią sąlygoja vandens autoprotolizė (*↑ elektrolitinės disocijacijos konstanta*):



ir  $\text{H}_3\text{O}^+$  ir  $\text{OH}^-$  jonai. Didinant koncentraciją  $\chi$  iš pradžių auga, nes auga jonų koncentracija tirpale. Tačiau, kuo didesnė jonų koncentracija tirpale, tuo stipresnė sąveika tarp jonų, tuo

mažesnis jonų judėjimo greitis. Be to, auga tikimybė susidaryti  $\uparrow$  jonų poroms. Silpnuose elektrolituose didėjant koncentracijai mažėja  $\uparrow$  elektrolitinės disociacijos laipsnis, ir mažėja elektrolito laidis. Todėl beveik visada  $\chi$ -c priklausa turi maksimumą.

Tirpalų laidumas priklauso nuo temperatūros: pakėlus temperatūrą vienu laipsniu, savitasis laidis padidėja 2-2,5 %.



Pav. Kai kurių elektrolitų savitojo laidžio priklausomybė nuo koncentracijos.

*A* - specific electrolytic conductivity (conductance);  
*R* - удельная электролитическая проводимость;

*P* - conductivite (f) spécifique electrolytique;  
*V* - spezifische elektrolytische Leitfähigkeit (f).

**SILPNASIS ELEKTROLITAS** – elektrolitas, kurio vidutinės koncentracijos tirpaluose  $\uparrow$  elektrolitinės disociacijos laipsnis ( $\alpha$ ) nedidelis. Silpniesiems elektrolitams priskiriami daugelio organinių rūgščių, bazių, kai kurių druskų vandeniniai tirpalai.

Elektrolitų tirpalų skirstymas į stipriuosius ir silpnuosius yra sąlyginis, nes neatsižvelgiama į jonų sąveiką ir į kitus tirpale vykstančius procesus, pvz.,  $\uparrow$  jonų porų susidarymą.

Silpnuosius elektrolitus apibūdina du pagrindiniai dydžiai: priklausantis nuo koncentracijos  $\uparrow$  elektrolitinės disociacijos laipsnis ir nuo koncentracijos nepriklausanti  $\uparrow$  elektrolitinės disociacijos konstanta.

Pagal  $\uparrow$  Arenijaus teoriją jų  $\uparrow$  elektrolitinė disociacija vyksta ne iki galo ir tirpaluose nusistovi dviejų procesų pusiausvyra: molekulių disociacija į jonus ir jų rekombinacija į neutralias molekules. Skiedžiant tirpalą, dėl koncentracijos sumažėjimo, antrojo proceso

greitis sumažėja ir disociacijos laipsnis didėja, kuris begaliniame praskiedime artėja prie vieneto.

Silpnųjų elektrolitų tirpaluose galioja  $\uparrow$  Ostvaldo praskiedimo dėsnis.

*A - weak electrolyte;*  
*R - слабый электролит;*

*P - electrolyte (m) faible;*  
*V - schwacher Elektrolyt (m).*

**SIMETRINIS ELEKTROLITAS**  $\uparrow$  binarinis elektrolitas.

*A - symmetrical electrolyte;*  
*R - симметричный электролит;*

*P - electrolyte (m) symétrique;*  
*V - symmetrischer Elektrolyt (m).*

**SOLVATACIJA** – tai tirpiklio molekulių jungimasis prie tirpinamosios medžiagos (tirpinio) molekulių arba jonų. Jei tirpiklis yra vanduo, tai solvatacija vadinama hidratacija.

Tirpiklio molekulės, išsidėsčiusios apie tirpinio molekulę, sudaro solvatinę apvaskalą. Skiriama pirminė solvatacija, kai susidaro gana patvarus ryšys tarp tirpiklio ir tirpinio molekulių. Arti jono esančios tirpiklio molekulės juda kartu su jonu. Tirpiklio molekulių skaičius pirmajame solvatiniame sluoksnyje vadinamas  $\uparrow$  solvatacijos skaičiumi. Antrinė solvatacija - tai kitų tirpiklio molekulių sąveika su jonu, turinčiu pirminį solvatinį sluoksnį. Antrinė solvatacija vyksta dėl tirpiklio poliarizacijos jono elektrostatišku lauku.

Geriausiai yra ištirta jonų solvatacija. Eksperimentiškai galima nustatyti junginių solvatacijos termodinaminius parametrus, pvz.,  $\uparrow$  solvatacijos šilumą, o žinant kristalinės gardelės energiją ( $\uparrow$  Borno-Haberio ciklas), teoriškai galima apskaičiuoti atskirų jonų solvatacijos termodinaminius parametrus ( $\uparrow$  Borno modelis,  $\uparrow$  Van-Arkelio ir De Buro modelis,  $\uparrow$  Eli-Evanso modelis).

Solvatacija nulemia  $\uparrow$  elektrolitinę disociaciją poliniuose tirpikliuose ( $\uparrow$  Borno modelis), tirpaluose vykstančių procesų ir cheminių reakcijų greitį, mechanizmą, pusiausvyrą.

Skiriama nespecifinė ir savitoji solvatacija. Nespecifinė solvatacija vyksta veikiant van der Waalso jėgoms, o savitoji - dėl elektrostatinės sąveikos, susidarant koordinaciniams ir vandeniliniams ryšiams.

*A - solvation;*  
*R - сольватация;*

*P - solvation (f);*  
*V - Sol-vatation (f), Solvatisierung (f).*

**SOLVATACIJOS SKAIČIUS** – solvatuojamą dalelę supančių pirminiame solvatiniame sluoksnyje tirpiklio molekulių vidutinis skaičius. Jei tirpiklis - vanduo, tai šis skaičius vadinamas hidratacijos skaičiumi.

Kai jonas įvedamas į tirpiklį, dalis jo molekulių tvirtai susijungia su jonu, sudarydamos pirminį solvatinį sluoksnį ( $\uparrow$  *Borno modelis*,  $\uparrow$  *solvatacija*). Padėta daug pastangų nustatant solvatacijos skaičių, ir ypač hidratacijos skaičių. Pastarasis gali būti nustatomas įvairiais metodais: BMR, jonų judrio ( $U$ ), iš hidratacijos entropijos tyrimų ( $\Delta S_S$ ), IR- spektroskopijos, aktyvumo koeficiento ( $f_{\pm}$ ) modeliavimo panaudojant  $\uparrow$  *Robinsono-Stokso modelį*. Nustatyti įvairiais metodais hidratacijos skaičiai labai skiriasi (žr. lentelę). Tai susiję su tuo, kad įvairiais metodais nustatant hidratacijos skaičius, skirtingai atsižvelgiama į antrinės solvatacijos ( $\uparrow$  *solvatacija*) indėlį.

**Lentelė.**

Kai kurių jonų hidratacijos skaičių, nustatytų įvairiais metodais, palyginimas.

JONAS	HIDRATACIJOS SKAIČIAUS NUSTATYMO METODAS				
	BMR	$U$	$\Delta S_S$	IR	$f_{\pm}$
$H^+$	2,5	-	5	7,5	3,9
$Li^+$	3,0	8	5	3,7	3,4
$Na^+$	3,5	6	4	0,6	2,0
$K^+$	3,0	5	3	0,8	0,6
$F^-$	1,0	1-2	5		1,8
$Cl^-$	1,0	4	3	1,5	0,9
$Br^-$	1,0	4	2	0,1	0,9
$I^-$	1,0	4	1	0	0,9

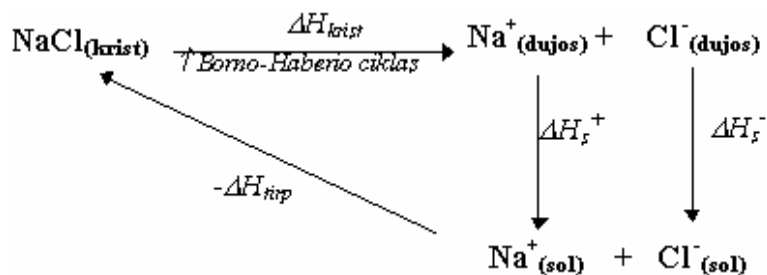
*A* - solvation number;  
*R* - число сольватации;

*P* - nombre (m) de solvation;  
*V* - Solvationszohl (*f*).

**SOLVATACIJOS ŠILUMA** – šiluma, išsiskirianti dėl tirpinio sąveikos su tirpikliu. Tai jonų perėjimo iš dujinės fazės į tirpalą šiluma. Jei tirpiklis -vanduo, šiluma vadinama hidratacijos šiluma.

Jonų susidarymui suardant kristalinę gardelę reikia sunaudoti gana daug energijos (žr.  $\uparrow$  *Borno-Haberio ciklas*, lentelė). Jei tam sunaudojamos energijos nekompensuotą solvatacijos energija, tai tirpaluose medžiagos į jonus praktiškai nedisocijuotą.

Solvatacijos energija gali būti apskaičiuojama iš druskos tirpimo šilumos ir kitų eksperimentinių duomenų naudojantis toliau pateiktu termodinaminiu ciklu. Šis ciklas iliustruojamas NaCl pavyzdžiu:



čia:  $\Delta H_{krist}$  - kristalinės gardelės entalpija, nustatoma iš  $\uparrow$  Borno-Haberio ciklo;  
 $\Delta H_s^+$ ,  $\Delta H_s^-$  - atitinkamos katijonų ir anijonų solvatacijos entalpijos;  
 $\Delta H_{tirp}$  - druskos tirpimo šiluma, ekstrapoliuota į begalinį praskiedimą.

Toliau solvatacijos šiluma ( $\Delta H_s$ ) apskaičiuojama pagal Heso dėsnį:

$$\Delta H_s = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{tirp} - \Delta H_{krist}.$$

Kristalinės gardelės energijos, hidratacijos šilumos ir tirpimo vandenyje šilumos pateiktos lentelėje. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, hidratacija - egzoterminis procesas.

Teoriškai galima apskaičiuoti ir atskirų jonų solvatacijos šilumas naudojantis  $\uparrow$  Borno modeliu,  $\uparrow$  Van Arkelio ir De Buro modeliu,  $\uparrow$  Eli-Evanso modeliu.

**Lentelė.** Kai kurių šarminių metalų halogenidų  $\Delta H_{krist}$ ,  $\Delta H_{tirp}$  ir  $\Delta H_s$ .

Druska	$\Delta H_{krist}$ , kJ/mol	$\Delta H_{tirp}$ , kJ/mol	$\Delta H_s$ , kJ/mol
LiCl	862	-37	-899
NaCl	787	4	-783
KCl	716	17	-699
NaBr	747	-1	-748
KBr	683	20	-663
KI	644	21	-623

*A* - solvation heat;  
*R* - теплота сольватации;

*P* - chaleur (f) de solvation;  
*V* - Solvationswärme (f).

**STIPRUSIS ELEKTROLITAS** – tai elektrolitai, kurie yra visiškai disocijavę į jonus bet kokios koncentracijos tirpaluose.

Stiprieji elektrolitai yra daugelio druskų, kai kurių rūgščių ir bazių vandeniniai tirpalai.

Tai, kad stiprieji elektrolitai yra visiškai disocijavę, rodo sekantys eksperimentiniai faktai:

a) rentgenostruktūrinė analizė rodo, kad šių medžiagų kristalines gardeles sudaro jonai. Tad didelė tikimybė, kad ir ištirpusi medžiaga bus jonų pavidale;

b) stipriųjų elektrolitų tirpalų ekstinkcijos koeficientas nepriklauso nuo jų koncentracijos;

c) stipriųjų rūgščių ir bazių molinė neutralizacijos šiluma nepriklauso nuo koncentracijos.

Stipriųjų elektrolitų savybės nagrinėjamos ↑ *Debajaus-Hiukelio teorijoje* ir ↑ *Debajaus-Onzagerio teorijoje*.

*A - strong electrolyte;*

*R - сильный электролит;*

*P - electrolyte (m) fort;*

*V - starker Elektrolyt (m).*

**STOKSO DĒSNIS** – neriboto tūrio klampiam skystyje mažu pastoviu greičiu  $u$  judantį rutulį, kurio spindulys  $r$ , veikia skysčio pasipriešinimo jėga, kuri proporcinga greičiui, spinduliui ir tirpalo klampai:

$$F = 6\pi\eta ru.$$

Stokso dėsnis galioja kai Reinoldso skaičius (↑ *konvekcija*)  $Re \ll 1$ .

*A - Stoke's law;*

*R - закон Стокса;*

*P - loi (f) de Stokes;*

*V - Stokessches Gesetz (n).*

**STOKSO-EINŠTEINO LYGTIS** – lygtis, susiejanti krūvininkų ↑ *difuzijos koeficientą* ( $D$ ), spindulį ( $r$ ), greitį arba judrį:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}.$$

Ši lygtis gali būti naudojama apytikriam difuzijos koeficiento įvertinimui.

*A - Stokes-Einstein equation;*

*R - уравнение Стокса-Эйнштейна;*

*P - equation (f) de Stokes et Einstein;*

*V - Stokes-Einsteinsche Gleichung (f).*

**SUSIDARYMO FUNKCIJA** – vidutinis prijungtų prie ↑ *kompleksadario* ↑ *ligandų* skaičius ( $\bar{n}$ ). Tai pati svarbiausia pagalbinė funkcija. Ji išreiškiama arba naudojant bendras ligando ir kompleksadario koncentracijas (atitinkamai  $c_{TL}$  ir  $c_{TM}$ ) ir pusiausvirą ligando koncentraciją, arba naudojant atitinkamas kompleksų patvarumo konstantas ( $\beta_j$ ):

$$\bar{n} = \frac{c_{TL} - [L]}{c_{TM}} = \frac{\sum_{j=0}^p j\beta_j [L]^j}{\sum_{j=0}^p \beta_j [L]^j}; \quad (1)$$

čia:  $[L]$  - pusiausviroji ligando koncentracija,  $p$  - maksimalus kompleksadario koordinacinis skaičius, kai  $L$  - yra monodentatinis ligandas;  $\beta_0=1$ .

$C_{TL}$  ir  $C_{TM}$  išreiškiamos iš masės balanso lygčių ( $\hat{\uparrow}$  joninė pusiausvyra,  $\hat{\uparrow}$  kompleksiniai tirpalai). Jei kompleksadarys - metalas ( $M$ ), tai masės balanso lygtys monobranduolinių kompleksų atveju:

$$c_{TM} = [M^{n+}] + [ML^{n+}] + [ML_2^{n+}] + \dots + [ML_p^{n+}], \quad (2)$$

$$c_{TL} = [L] + [ML^{n+}] + 2[ML_2^{n+}] + \dots + p[ML_p^{n+}]. \quad (3)$$

Iš (1) lygties seka dvi išvados: (1) Kompleksų patvarumo konstantas galima eksperimentiškai nustatyti iš  $p$  porų eksperimentinių  $\bar{n}$  ir  $[L]$  duomenų. (2)  $\bar{n}$  priklauso tik nuo pusiausvriosios ligando koncentracijos ir nepriklauso nei nuo  $c_{TL}$ , nei nuo  $c_{TM}$ .

Funkcija  $\bar{n}$  susijusi su kitomis pagalbinėmis funkcijomis ( $\hat{\uparrow}$  kompleksiniai tirpalai).

$A$  - average coordination number;

$R$  - функция образования; среднее координационное число;

$P$  - nombre (m) moyenne de coordination;

$V$  - mittlere Koordinationszahl (f).

## SUSIDARYMO LAIPSNIS $\hat{\uparrow}$ parcialinė molinė dalis.

$A$  - degree of formation;

$R$  - степень образования;

$P$  - degree (m) de formation;

$V$  - Bildungsgrad (m).

**ŠILUMINĖ DIFUZIJA**, *termodifuzija* – medžiagos pernaša difuzija, kurios varomoji jėga yra temperatūros gradientas.

Tekant elektros srovei per elektrolito tirpalą skiriasi šiluma, kurios kiekis ( $Q$ ) pagal Džaulio dėsnį priklauso nuo srovės tankio ( $j$ ), tirpalo varžos ( $R$ ):

$$Q = kj^2 R \tau;$$

čia  $\tau$  - laikas.

Kai elektrolite nėra koncentracijos gradiento, arba elektrolito  $\hat{\uparrow}$  *savitasis laidis* visuose taškuose vienodas, tai visas elektrolitas įšyla vienodai. Tačiau fazių sąlyčio riboje tarp  $\hat{\uparrow}$  *pirmosios rūšies laidininko* ir  $\hat{\uparrow}$  *antrosios rūšies laidininko* dėl vykstančios elektrocheminės reakcijos skiriasi šiluma. Temperatūrą reakcijos zonoje apsprendžia išsiskyres šilumos kiekis ir jos išsisklaidymo greitis elektrolite ir metale. Eksperimentiniai duomenys rodo, kad tirpalas iš tiesų įšyla, tačiau tarp abiejų fazių nusistojęs temperatūros skirtumas yra nedidelis. Todėl įvairiuose skaičiavimuose priimama, kad elektrocheminėse sistemose termodifuzijos indėlis į difuziją yra mažas, t.y. vykstantys procesai laikomi izoterminais.



*A* - thermal diffusion, thermodiffusion;  
*R* - термическая диффузия,  
термодиффузия;

*P* - diffusion (f) thermique, thermodiffusion (f);  
*V* - Thermodiffusion (f).

**TARIAMASIS PERNAŠOS SKAIČIUS** –  $\hat{\uparrow}$  pernašos skaičius, nustatytas neatsižvelgiant į jonų solvataciją - nustatytas  $\hat{\uparrow}$  Hitorfo metodu, ir yra toks pat, kaip ir  $\hat{\uparrow}$  Hitorfo skaičius.

*A* - apparent transport number;  
*R* - кажущееся число переноса;

*P* - nombre (m) apparent de transport;  
*V* - scheinbare Überführungszahl (f).

**TERMODIFUZIJA**  $\hat{\uparrow}$  šiluminė difuzija.

**TIKRASIS PERNAŠOS SKAIČIUS** –  $\hat{\uparrow}$  pernašos skaičius, nustatytas įvertinant jonų solvataciją. Kadangi tirpale egzistuoja solvatuoti jonai ( $\hat{\uparrow}$  solvatacija), tai jie judėdami link elektrodo perneša ir tam tikrą kiekį vandens. Jonams išsikrovus, šis vanduo lieka prieelektrodiniame sluoksnyje. To pasėkoje, nustatant pernašos skaičių pvz.,  $\hat{\uparrow}$  Hitorfo metodu, gaunamos jų sumažintos (arba padidintos) vertės. Jei vandeniniame tirpale katijonas perneša  $h_+$  molekulių vandens, o anijonas -  $h_-$  molekulių vandens, tai pernešant  $1F$  ( $\hat{\uparrow}$  Faradėjaus skaičius) elektros kiekio, prie elektrodo pernešama ir  $W$  molių vandens:

$$W = h_+ T_+ - h_- T_- ; \quad (1)$$

čia  $T_+$  ir  $T_-$  - tikrieji pernašos skaičiai.

Iš (1) matyti, kad jeigu katijonas solvatuojamas stipriau, tai  $W > 0$ , ir tuomet  $\hat{\uparrow}$  tariamasis pernašos skaičius ( $t_i$ ) gaunamas mažesnis už  $T_+$ , o jei solvatuojamas stipriau anijonas, tai  $t_- < T_-$ .

Tikruosius ir tariamuosius pernašos skaičius sieja lygtis:

$$T_+ = t_+ + \frac{cW}{55,5}; \quad T_- = t_- - \frac{cW}{55,5} \quad (2)$$

čia:  $c$  - molinė ekvivalentų koncentracija; 55,5 - vandens koncentracijos skaitinė vertė.

Didelėse koncentracijose tikrieji ir tariamieji pernašos skaičiai skiriasi iki 10%.

Tikrųjų pernašos skaičių nustatymui buvo pasiūlyta į elektrolitą pridėti kokio nors neelektrolito (pavyzdžiui, cukraus). Šios medžiagos molekulės neturėtų įeiti į jonų solvatinius

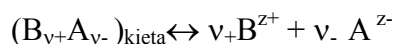
apvalkalus. Pagal neelektrolito koncentracijos pokytį prieelektrokinėse srityse galima apskaičiuoti tirpiklio, kuris buvo perneštas jonais, kiekį ( $W$ ) ir surasti tikruosius pernašos skaičius (Uošborno skaičius). Tačiau parinkti visiškai indiferentišką medžiagą praktiškai negalima. Todėl, priklausomai nuo pasirinktos medžiagos, gaunamos skirtingos tikrųjų pernašos skaičių reikšmės. Be to, būtent tariamieji pernašos skaičiai yra svarbūs nustatant įvairių elektrocheminių procesų sąlygas.

Iš (2) lygties, priėmus tam tikras prielaidas apie jonų gebėjimą solvatuotis (pvz., kad  $\text{Br}^-$  jonas yra nesolvatuotas), galima spręsti apie jonų  $\hat{\uparrow}$  solvatacijos skaičių.

$A$  - true transport number;  
 $R$  - истинное число переноса;

$P$  - nombre (m) reel de transport;  
 $V$  - wahre Überführungszahl (f).

**TIRPUMO SANDAUGA** – mažai tirpaus elektrolito sočiojo tirpalo molinių aktyvumų arba koncentracijų sandauga. Šis dydis apibūdina pusiausvyrą tarp sotaus tirpalo ir neištirpusios kietos fazės, t.y. aprašo heterogeninę pusiausvyrą. Pvz., jei elektrolitas  $\text{B}_{v^+}\text{A}_{v^-}$  yra mažai tirpus, jam tirpstant nusistoja pusiausvyrą:



ir šios reakcijos pusiausvyros konstanta ( $L$ ):

$$L = \frac{a_B^{v^+} \cdot a_A^{v^-}}{a_{(\text{BA})_{\text{kietas}}}} \quad (1)$$

Kadangi kietoje fazėje medžiaga yra standartinėje būsenoje, tai  $a_{(\text{BA})_{\text{kietas}}} = 1$  ( $\hat{\uparrow}$  aktyvumas), ir (1) lygtį galima užrašyti:

$$L = a_B^{v^+} \cdot a_A^{v^-} \quad (2)$$

Pusiausvyros konstanta  $L$  vadinama junginio  $\text{BA}$  tirpumo sandauga. Jei į tirpumo sandaugos išraišką įeina aktyvumai, kaip (2) lygtyje, tai tokia konstanta vadinama termodinamine arba tikrąja tirpumo sandauga. Dažnai naudojama tariamoji tirpumo sandauga ( $L'$ ), į kurios išraišką įeina koncentracijos:

$$L' = [\text{B}]^{v^+} [\text{A}]^{v^-} \quad (3)$$

Ryšys tarp  $L$  ir  $L'$  gaunamas iš (2) ir (3) lygčių, bei  $\hat{\uparrow}$  aktyvumo koeficiento:

$$L = a_B^{v^+} \cdot a_A^{v^-} = [\text{B}]^{v^+} [\text{A}]^{v^-} f_B^{v^+} f_A^{v^-} = L' f_B^{v^+} f_A^{v^-} = L' f_{\pm}^v \quad (4)$$

čia:  $v = v^+ + v^-$ ;  $f_{\pm}^v$  - elektrolito  $\text{BA}$  vidutinis aktyvumo koeficientas.

Tirpumo sandauga susijusi su tirpumu - sotaus tirpalo koncentracija  $m_S$ :

$$m_s = \left( \frac{L'}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right)^{1/v} = \left( \frac{L}{v_+^{v_+} v_-^{v_-} f_+^{v_+} f_-^{v_-}} \right)^{1/v} = \frac{1}{f_{\pm}} \cdot \left( \frac{L}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right)^{1/v}, \quad (5)$$

Visos aukščiau užrašytos lygtys galioja sotiems druskų tirpalams nepriklausomai nuo jų tirpumo, tačiau minėta heterogeninė pusiausvyra praktinę reikšmę turi tik mažai tirpių junginių atveju.

Sočiame tirpale jonų aktyvumai (koncentracijos) gali kisti tik taip, kad jų sandauga išliktų pastovi. Jei naudojama molialinių koncentracijų skalė ( $m_B=m_+$ ,  $m_A=m_-$ ), tai iš (3) gauname, kad:

$$\lg m_+ = -\frac{v_-}{v_+} \lg m_- + \frac{1}{v_+} \lg L'. \quad (6)$$

Iš (6) lygties matyti, kad tarp joninių koncentracijų logaritmų yra tiesinė priklausomybė.

Jei pridėjus atitinkamos tirpios druskos tirpale padidėja anijonų koncentracija ( $m_-$ ), tai mažai tirpios druskos  $BA$  tirpumą ( $m_s$ ) nulems koncentracija to jono, kurio yra mažiau (šiuo atveju katijono), ir  $m_s=m_+/v_+$ . Pasinaudoję (6) lygtimi gauname lygtį:

$$\lg m_s = -\frac{v_-}{v_+} \lg m_- + \frac{1}{v_+} \lg L' - \lg v_+, \quad (7 a)$$

kuri išreiškia tirpumo sumažėjimą didėjant anijono koncentracijai. Analogišką išraišką galima užrašyti ir tirpumo sumažėjimui, kai padidėja katijono koncentracija:

$$\lg m_s = -\frac{v_+}{v_-} \lg m_+ + \frac{1}{v_-} \lg L' - \lg v_-. \quad (7 b)$$

Jei mažai tirpus elektrolitas ( $M_{v_+}A_{v_-}$ ) yra silpnas, tai jo tirpumas lygus nedisocijavusių molekulių ( $m_{MA}$ ) ir kurio nors jono joninės koncentracijos (pvz., katijono  $m_+/v_+$ ) sumai. Tuomet pasinaudoję (7 a) lygtimi gauname:

$$m_s = m_{MA} + m_+/v_+ = m_{MA} + \frac{1}{v_+} \left( \frac{L'}{m_-^{v_-}} \right)^{1/v_+}.$$

Praskiestuose tirpaluose molialinę koncentraciją ( $m_s$ ) galima prilyginti molinei koncentracijai ( $c_s$ ), o tirpaluose su maža  $\uparrow$  jonine jėga  $f_{\pm}=1$ . Jei praskiedimai nėra dideli, tai aktyvumo koeficiento priklausomybę nuo  $\uparrow$  joninės jėgos ( $I$ ) aprašo  $\uparrow$  Debajaus-Hiukelio teorijos pirmasis priartėjimas:

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I},$$

čia  $A$  - konstanta ( $A=0,509$ ; 25 °C).

Tuomet tirpumo priklausomybė nuo joninės jėgos gaunama iš (5) lygties:

$$m_s = 10^{|z_+ z_-| A \sqrt{I}} \left( \frac{L}{v_+^{v_+} v_-^{v_-}} \right)^{1/v},$$

t.y. didėjant  $I$ , tirpumas didėja.

$A$  - solubility product;

$R$  - произведение растворимости;

$P$  - produit (m) de solubilité;

$V$  - Löslichkeitsprodukt (n).

## VALDENO TAISYKLĖ – yra žinomos dvi Valdeno taisyklės.

1. Elektrolito  $\hat{\Lambda}$  ekvivalentinio laidumo ir tirpalo klampos sandauga yra pastovi, jei nesikeičia efektyvieji jonų spinduliai (apie jonų spindulius  $\hat{\Lambda}$  jonų judris). Ši sandauga nepriklauso nuo tirpinio koncentracijos, tirpiklio prigimties.

Ši taisyklė tiesiogiai seka iš lygties, nusakančios jonų judrio priklausomybę nuo jonų ir terpės charakteristikų (žr.  $\hat{\Lambda}$  jonų judris, (1) lygtis):

$$U_i = \frac{z_i e_0}{6\pi\eta r_{s,i}} = \frac{z_i F}{6\pi\eta N_A r_{s,i}}. \quad (1)$$

Kadangi tam pačiam jonui  $z_i$ ,  $F$ ,  $N_A$  yra pastovūs, tai ir sandauga:

$$U_i \eta = \frac{z_i e_0}{6\pi r_{s,i}} = \frac{z_i F}{6\pi N_A r_{s,i}} = const. \quad (2)$$

Kadangi jonų judriai susiję su  $\hat{\Lambda}$  jonų ekvivalentiniu laidžiu ( $\lambda_i$ ):

$$\lambda_i = F U_i, \quad (3)$$

tai ir sandauga:

$$\lambda_i \eta = \frac{z_i F^2}{6\pi N_A r_{s,i}} = const. \quad (4)$$

Esant begaliniam praskiedimui galioja  $\hat{\Lambda}$  Kolraušo nepriklausomo jonų judėjimo dėsnis, ir elektrolito  $\hat{\Lambda}$  ekvivalentinis laidis ( $\Lambda_\infty$ ) yra lygus katijonų ir anijonų ribinių laidžių sumai, o tokio tirpalo klampa yra lygi gryno tirpiklio klampai ( $\eta_\infty$ ) todėl pastovi ir ši sandauga:

$$\Lambda_\infty \eta_\infty = const. \quad (5)$$

Lygtys (2), (4) ir (5) ir yra Valdeno taisyklės matematinės išraiškos. Ši taisyklė galioja, kai jono spindulys didesnis už tirpiklio molekulių spindulį.

2. Valdeno taisykle vadinamas ir ryšys tarp tirpiklio  $\uparrow$  santykinės dielektrinės skvarbos ( $\epsilon$ ) ir tokio praskiedimo ( $V$ ), kad  $\uparrow$  disociacijos laipsnis ( $\alpha$ ) įvairiuose tirpikliuose būtų vienodas. Šis ryšys nusakomas empirine lygtimi:

$$\epsilon \cdot \sqrt[3]{V_\alpha} = const; \quad (6)$$

čia  $V_\alpha$  - praskiedimas, kuriam esant pasiekiamas tam tikras disociacijos laipsnis.

Šios taisyklės galiojimas iliustruojamas ketvirtinių amonio druskų disociacija įvairiuose tirpikliuose ir parodytas lentelėje.

**Lentelė.**

Ryšys tarp tirpiklio santykinės dielektrinės skvarbos ( $\epsilon$ ) ir praskiedimo, kai  $\alpha = 0,83$ .

Tirpiklis	$\epsilon$	$V_\alpha$	$\epsilon \cdot \sqrt[3]{V_{\alpha=0,83}}$
Vanduo	81,7	32	254
Nitrometanas	40	200	234
Metanolis	32,5	400	240
Acetilacetonas	26	1000	260
Anyžių aldehidas	15,5	3100	226

Jonų asociacijos tikimybė priklauso nuo tirpiklio santykinės dielektrinės skvarbos (žr.  $\uparrow$  jonų pora, (2) ir (3) lygtys). Todėl ir asocijatų, sudarytų iš trijų jonų susidarymo tikimybė taip pat priklauso nuo  $\epsilon$ . Būtent tokių asocijatų kiekis sąlygoja minimumo atsiradimą ekvivalentinio laidumo - koncentracijos kreivėje ( $\uparrow$  anomalusis laidumas) bei laidumo didėjimą, didėjant koncentracijai. Tokiu būdu, analogiškai (6) lygčiai, Valdeno taisykle galima nusakyti ir koncentraciją ( $c_{min}$ ), esant kuriai stebimas ekvivalentinio laidumo minimumas, ir išreikšti ir tokia empirine lygtimi:

$$c_{min} = K\epsilon^3. \quad (7)$$

čia  $K$  - konstanta priklausanti nuo ištirpintos medžiagos prigimties.

Be to,  $c_{min}$  yra proporcinga asocijatų disociacijos konstantai, kuri priklauso nuo  $\epsilon$ .

Ši Valdeno taisyklė gana gerai tinka tirpikliams su nedidele dielektrine skvarba ( $\epsilon < 30$ ).

A - Waldens's rule, Waldens's law  
R - правило Вальдена

P - regle (f) de Walden  
V - Waldensches Gesetz (n)

**VAN ARKELIO IR DE BURO MODELIS** – modelis, kuris įgalina įvertinti jonų hidratacijos šilumą. Nuo  $\hat{\uparrow}$  *Borno modelio* skiriasi tuo, kad sąveika tarp jono ir vandens molekulių išskaidoma į du etapus. Hidratacijos šiluma apskaičiuojama iš tokio ciklo:

1. Pirmo hidratinio sluoksnio sudarymui iš tirpalo išgarinama  $n$  H<sub>2</sub>O molekulių ( $n=4$ ; 6 arba 8). Tam sunaudojama  $n\lambda_{H_2O}$  šilumos ( $\lambda_{H_2O}$  - slaptoji vienos H<sub>2</sub>O molekulės garavimo šiluma).
2. Išgarintos H<sub>2</sub>O molekulės dujinėje fazėje reaguoja su jonu, ir susidaro hidratuotas jonas, kurio spindulys  $r_a$  ( $r_a=r_i+2r_w$ ; čia  $r_i$  ir  $r_w$  - atitinkamai kristalocheminis jono spindulys ir vandens molekulės spindulys,  $r_w = 0,125$  nm). Šio proceso metu išsiskiria šiluma  $\gamma$ .
3. Susidaręs hidratinis kompleksas perkeliamas į tirpalą pagal Borno modelį į terpę, kurios dielektrinė skvarba yra  $\epsilon_{r_a}$ .

Pagal šį modelį solvatacijos entalpija (šiluma):

$$\Delta H_S = -N_A \left[ -n\lambda_{H_2O} + \gamma + \frac{z_i^2 e_0^2}{2r_a} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_{r_a}} \right) \right].$$

Apskaičiuotos pagal šią lygtį druskų hidratacijos šilumos geriau sutampa su eksperimentinėmis reikšmėmis.

*A - Van Arkel - de Boer model;*  
*R - модель Ван-Аркеля и де Бура;*

*P - modele (m) de Van Arkel et de Boer;*  
*V - Van Arkelsche - de Boersche Modell (n).*

**VANDENILIO JONŲ RODIKLIS, pH** – vandenilio jonų  $\hat{\uparrow}$  *aktyvumo* neigiamas dešimtainis logaritmas.

Vandeninų tirpalų rūgštingumą nulemia H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonai:



H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonų koncentracija gali kisti labai plačiose ribose, todėl patogiu naudotis logaritminę pH skalę:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg(m_{H_3O^+} f_{H_3O^+}). \quad (2)$$

Kadangi (1) reakcijos pusiausvyros konstanta priklauso nuo temperatūros ( $\hat{\uparrow}$  *elektrolitinės disociacijos konstanta*), tai ir pH skalė priklausys nuo temperatūros.

Reikia pažymėti, kad įvairiais instrumentiniais metodais (pvz., pH-metrais) nustatomas hidroksonio jonų aktyvumas, o ne koncentracija. Jeigu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonų koncentracija

apskaičiuojama, tai jos palyginimui su eksperimentiniais duomenimis, gautą koncentracijos vertę būtina padauginti iš aktyvumo koeficiento. Ją galima įvertinti naudojantis ↑ *Debajaus-Hiukelio teorija*.

*A* - hydrogen ion exponent, pH;  
*R* - водородный показатель, pH;

*P* - exposant (m) d'hydrogene, pH;  
*V* - Wassersionenexponent (m), pH.

### VIDUTINIS KOORDINACIJOS SKAIČIUS ↑ susidarymo funkcija.

*A* - average coordination number;  
*R* - среднее координационное число;

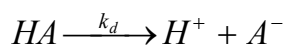
*P* - nombre (m) moyenne de coordination;  
*V* - mittlere Koordinationszahl (f).

**VYNO EFEKTAS** – elektrolitinio laidumo padidėjimas stipriame elektriniame lauke.

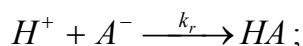
Didinat elektrinio lauko stiprumą jono greitis gali padidėti tiek, kad esanti ↑ *joninė atmosfera* gali nespėti susiformuoti, ir išnyks relaksacijos bei elektroforezinis efektai (↑ *Debajaus-Onzagerio teorija*). Tokiose sąlygose ↑ *jonų judris* yra didžiausias, ir elektrolito ↑ *ekvivalentinis laidis* artės prie didžiausios vertės - vertės, esant begaliniam praskiedimui  $\Lambda_{\infty}$  (↑ *ekvivalentinis laidis*). Tai patvirtino M. Vynas (1927 m.), kai padidinus lauko įtampą iki 200 000 V/cm ekvivalentinis laidumas pasiekė  $\Lambda_{\infty}$ . (1 pav.).

Vyno efektas pasireiškia ir silpnuosiuose elektrolituose (dar vadinama antruoju Vyno efektu, arba disocijacijos elektriniame lauke efektu), tačiau jo priežastis yra kita – aiškinama elektrinio lauko stiprio poveikiu elektrolito disocijacijai.

Pvz., galima panagrinėti silpnos rūgšties disocijaciją cheminės kinetikos požiūriu. Disocijuojant silpnai rūgščiai  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ , nusistoja dinaminė pusiausvyra tarp disocijacijos reakcijos:



ir rekombinacijos reakcijos:

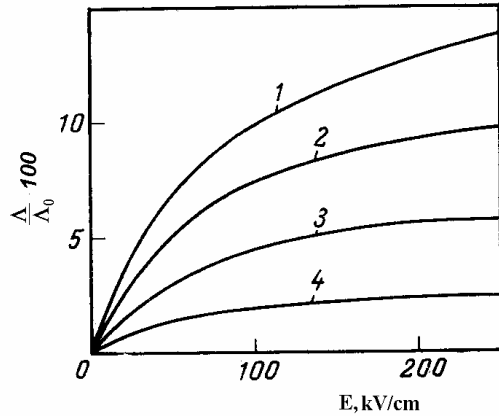


čia  $k_d$  ir  $k_r$  - atitinkamai disocijacijos reakcijos ir rekombinacijos reakcijos greičio konstantos.

Jų santykis lygus silpnos rūgšties elektrolitinės disocijacijos konstantai (*K*):

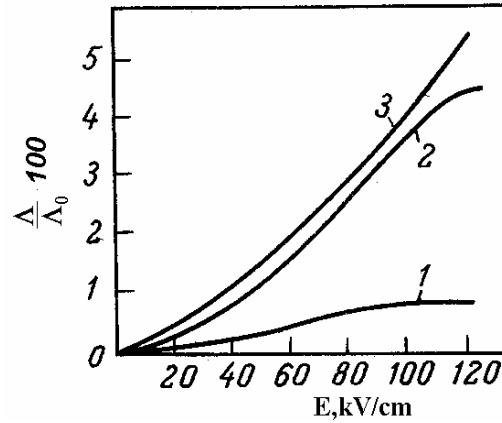
$$K = \frac{k_d}{k_r}.$$

Tarp jonų egzistuoja elektrostatinė sąveika, todėl rūgšties molekulė primena  $\uparrow$  jonų porą. Jonų poros disocijacijos greitis pagal Onzagerį, didėja augant išorinio elektrinio lauko stiprumui, tuo tarpu jonų poros susidarymo greitis nuo jo nepriklauso. Tuomet padidėjus  $k_d$ , padidėja ir  $K$ . Todėl stipriuose elektriniuose laukuose silpnas elektrolitas disocijuoja stipriau, ir jo elektrinis laidumas auga (žr. 2 pav.).



1 pav. Vyno efektas stipriųjų elektrolitų tirpaluose. 1 -  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 2 -  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 3 -  $\text{MgSO}_4$ ; 4 -  $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$\Lambda_0$  - elektrolito laidumas nesant išorinio elektrinio lauko.



2 pav. Vyno efektas silpnųjų rūgščių tirpaluose. 1 - acto ir propiono rūgštys; 2 - vyno rūgštis; 3 - sulfito rūgštis.

$\Lambda_0$  - elektrolito laidumas nesant išorinio elektrinio lauko.

*A* - Wien effect;  
*R* - эффект Винна;

*P* - effet (m) de Wien;  
*V* - Wien-Effekt (m), Feldstärkeeffekt (m).