

Вводные замечания
к разделу "Электрохимия и химия высоких энергий"
в курсе "Физическая химия"

Порядок работы (см. на сайте):

- лекции, *Г.А.Цирлина, В.И.Фельдман*
- контрольные 27.03, 17.04, 23.05. 2019
- практикум – коллоквиум, *М.И.Борзенко, Л.Н.Свиридова*

Учебные материалы размещаются на странице
<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/>

Консультации по e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

Система самоконтроля

Контрольные работы проводятся для того, чтобы каждый мог проверить готовность к применению полученных знаний. Каждая контрольная включает 4 ± 1 задач(и), оцениваемых по следующей схеме: *0 — совсем плохо, 1 — кое-что верно, 2 — кое-что неверно, 3 — все верно.*

Необходимое условие **зачета** по физической химии — получение **не менее 50%** от возможного максимального балла за каждую контрольную. Если результат ниже 50% — можно повторно писать соответствующую контрольную, число попыток не влияет на результат.

Чтобы претендовать на **«автомат»** — нужно получить **не менее 80%** от возможного максимального балла за каждую контрольную (в первой или повторных попытках).

Радиус иона:

$$R = \frac{a}{2} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} \quad [\text{почти на пол ширно, но...} = \text{с}]$$
~~$$B = \left(\frac{8 \cdot 3,14 \cdot (6,03 \cdot 10^{23})^2}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1000 \cdot 2 \cdot R \cdot T} \right)^{1/2}$$~~

$$r = \left(\frac{3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5}{4 \cdot 3,14 \cdot 1,5 \cdot 10^6} \right)^{1/3} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

Коэффициент активности:

$$f_{H^+} = -0,5155 \cdot 10^6 \quad + = 0,6398 \cdot 10^6$$

$$\lg f_{\pm} (\text{LaCl}_3) = 3 \cdot h \cdot 0,7 = 1,08 \cdot 10^{-12}$$

Концентрация раствора:

$$1,558 = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 1,85 \cdot 10^{-3} \sqrt{c}}$$

$$\sqrt{c} = 17,39$$

$$c = 300,68 \text{ М}$$

5.10.2010

Группа	Инициалы, фамилия
13	Л.С. Кухарен

1. Произведение растворимости BaSO_4 составляет $1 \cdot 10^{-10}$. Определить его растворимость в воде и в 0,05 М растворе KCl при температуре 25°C . Считать ионные радиусы K^+ и Cl^- равными 1,38 и 1,81 Å соответственно. Принять диэлектрическую постоянную равной 78,4.
2. Солеу для измерения электропроводности наполнил 0,005 М раствором CuSO_4 при температуре 25°C . Площадь параллельных электродов - 3 см^2 , расстояние между электродами - 6 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 18,61 кОм. Найти удельную, эквивалентную и предельную эквивалентную электропроводности раствора. Принять диэлектрическую постоянную равной 78,4, вязкость равной $8,937 \cdot 10^{-4}$ Па.
3. Электролитическая подвижность иона $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^-$ в медианате при температуре 25°C равна $6,37 \cdot 10^{-4}$ м²/В·с. Вычислить предельную эквивалентную электропроводность, коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении и электрообъемный радиус этого иона при бесконечном разбавлении в диметилсульфоксиде. Вязкости медианата и диметилсульфоксида - $2,45 \cdot 10^{-3}$ и $19,07 \cdot 10^{-4}$ Па соответственно.
4. Рассчитать изменение рН раствора $0,005 \text{ М } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,01 \text{ М } \text{CH}_3\text{COONa} + 0,03 \text{ М } \text{NaCl}$ при пропускании через него газообразного HCl до достижения концентрации HCl , равной $7 \cdot 10^{-3}$ М. На сколько мВ в результате добавления HCl изменится потенциал водородного электрода в исследуемом растворе? Принять при 25°C $pK(\text{CH}_3\text{COOH})$ равным 4,75, диэлектрическую постоянную равной 78,4.

Из хроники решения задач прошлых лет

- призыв к самоконтролю

Учебная литература

1. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, «**Электрохимия**», Издательство «Высшая школа», М., 1987 г.
2. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, «**Введение в электрохимическую кинетику**», издательство «Высшая школа», М., 1983 г.
3. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, «**Кинетика электродных процессов**», издательство МГУ, 1952 г.
4. В.С.Багоцкий, «**Основы электрохимии**», издательство «Химия», Л., 1988 г.
5. И.Корыта, И.Дворжак, В.Богачкова, «**Электрохимия**», издательство «Мир», М., 1977 г.
6. Дж.Ньюмен, «**Электрохимические системы**», издательство «Мир», М., 1977 г.
7. К.Феттер, «**Электрохимическая кинетика**», издательство «Химия», М., 1967 г.
8. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, «**Электрохимия**», Издательство «Химия», М., 2001 г.; второе издание «КолосС-Химия», М., 2006, 2008 г. ; третье издание «Лань», СПб, 2015 г.

Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под ред. М.Я. Мельникова
М.: МГУ, 2009

Дополнительная литература – на сайте

Лекция 1 (13.02.2019)

- **определение электрохимии**
- **общая характеристика электрохимических систем и явлений**
- **особенности заряженных межфазных границ как объектов**
- **важнейшие физические явления в электрохимических системах**
- **классификация конденсированных ионных систем**
- **строение полярных растворителей, растворов и расплавов электролитов**
- **молекулярная ассоциация**
- **сольватация ионов в молекулярных жидкостях (ион-дипольное взаимодействие)**
- **ионная атмосфера**
 - **теория Дебая-Хюккеля**
 - **и другие подходы к описанию коэффициентов активности**

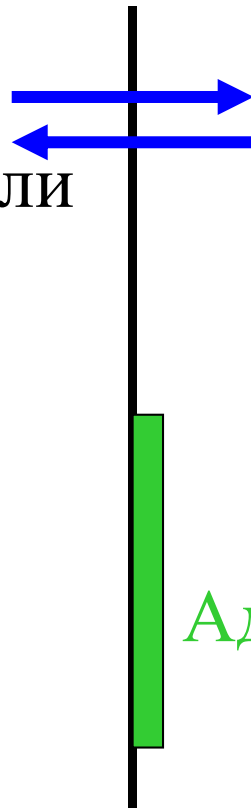
определение электрохимии

- *Электрохимия*—это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

Составляющие электрохимических систем
и важнейшие явления в них

электрод:

электронная или
смешанная
проводимость



Перенос электрона
(electron transfer)



Массоперенос

Адсорбция

Электролит:

ионная
проводимость

Межфазная
граница

«Всю электрохимию» изучить невозможно из-за ее все возрастающей междисциплинарности

Chemical physics

Chemical kinetics and dynamics

Molecular spectroscopy

Soft matter physics

Polymer science

**Interfacial phenomena
(the former colloid chemistry)**

Surface science

Electrochemistry

**Computational
chemistry**

Solid state physics

Photochemistry

Radiation chemistry **Лекции В.И.Фельдмана**

**Chemical
engineering**

Solid state chemistry

Chemistry

**(organic, inorganic,
coordination, “supramolecular”**

**Analytical
chemistry**

Конденсированные ионные системы

Полярные растворители – компоненты растворов

Растворы электролитов

- водные и другие протонные
- апротонные
 - низкомолекулярных веществ
 - полиэлектролитов

Расплавы

- высокотемпературные
 - неорганических солей ($T_{пл}$ до ~ 1300 К)
 - оксидов (до ~ 2300 К)
- органические ионные жидкости ($T_{пл}$ до 500 К)

(Твердые электролиты)

1.1 – 1.4

электролитическая диссоциация

- осмотическое давление
- давление пара над раствором
- крио- и эбулиоскопия
- тепловой эффект нейтрализации
- кислотно-основной катализ и электропроводность

М.Фарадей, 1833
↕
Р.Клаузиус, 1857

С. Аррениус, 1887:
- спонтанная диссоциация при растворении
- неполная диссоциация
- применимость закона действующих масс

$$(1 - \alpha)c + v\alpha c = c [1 + \alpha(v - 1)]$$

Закон разведения
В.Оствальда

Теория кислот и оснований
Я. Брэнстеда

Ионное произведение
воды (Ф.Кольрауш,
А.Гейдвайлер, 1894)

↑
Число ионов,
образующихся
при диссоциации

↑
Степень
диссоциации

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

← Закон разведения Оствальда

(разведение – 1/c)

↑
Константа диссоциации в теории Аррениуса
- концентрационная!

↓
Степень диссоциации зависит
от концентрации

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$

Сильный электролит:

$$K \gg 4c \quad \alpha \rightarrow 1$$

Слабый электролит:

$$K \ll 4c,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$



Вильгельм Оствальд
(1853-1932)

Сванте Аррениус
(1859-1927)

Но не ясны причины диссоциации

и нет количественного согласия с экспериментом

(приходится вводить
коэффициент активности)



ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

Ион-дипольное —————> *Сольватация*

Ион-ионное -----> *Ионная ассоциация*

(Диполь-дипольное) -----> *(Агрегация растворителя)*

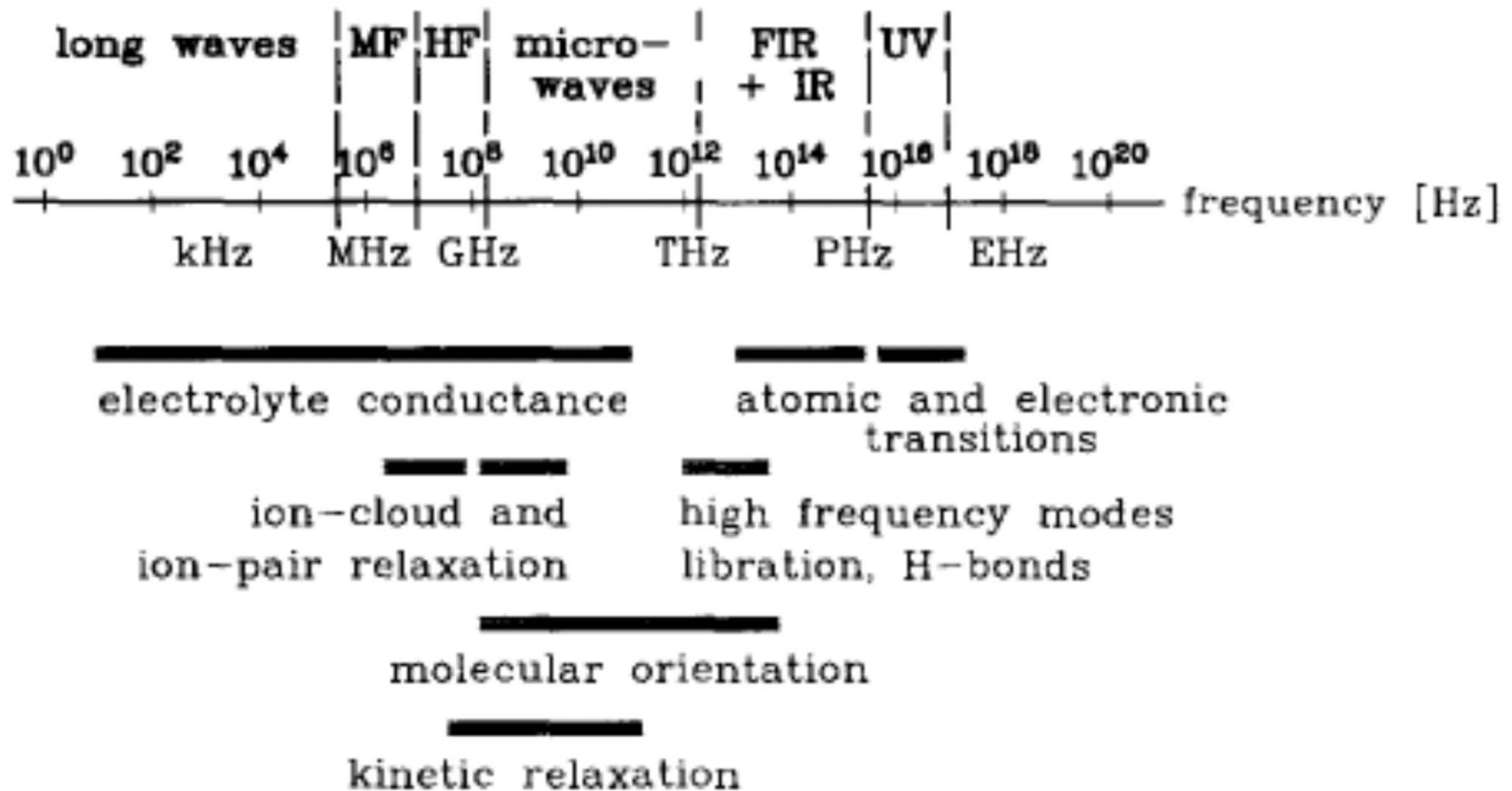
Полярные растворители

Свойства растворителей

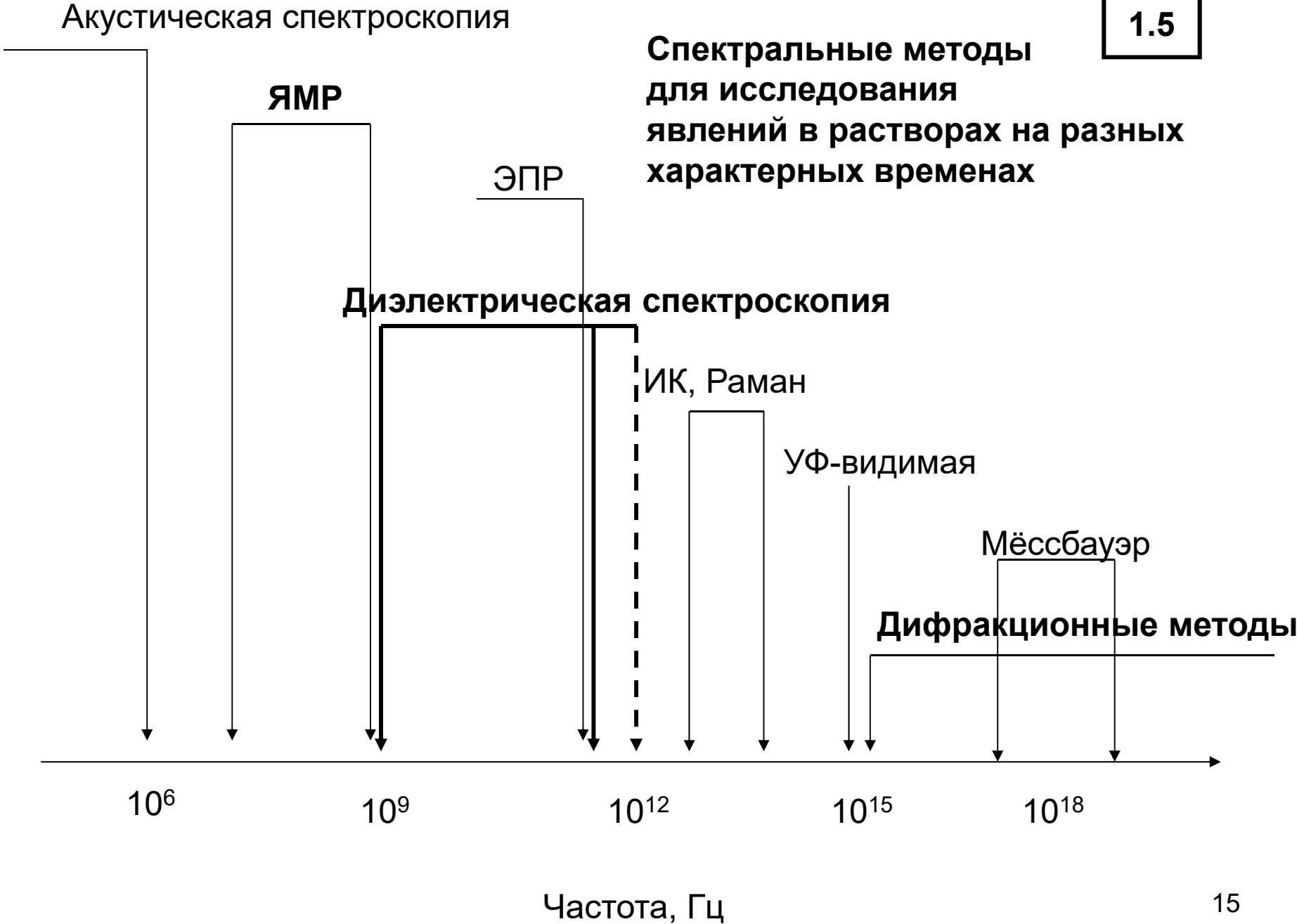
- область устойчивости жидкого состояния
- область термодинамической устойчивости
(«окно» потенциалов)
- **диэлектрическая проницаемость:**
 - **статическая (ϵ)**
 - **оптическая ($\epsilon_{оп}$ (ϵ_{∞}) ; n^2)**
- время (времена) релаксации

Методы исследования полярных растворителей и растворов

Характерные времена процессов в жидкостях



**Спектральные методы
для исследования
явлений в растворах на разных
характерных временах**



Диэлектрическая релаксация

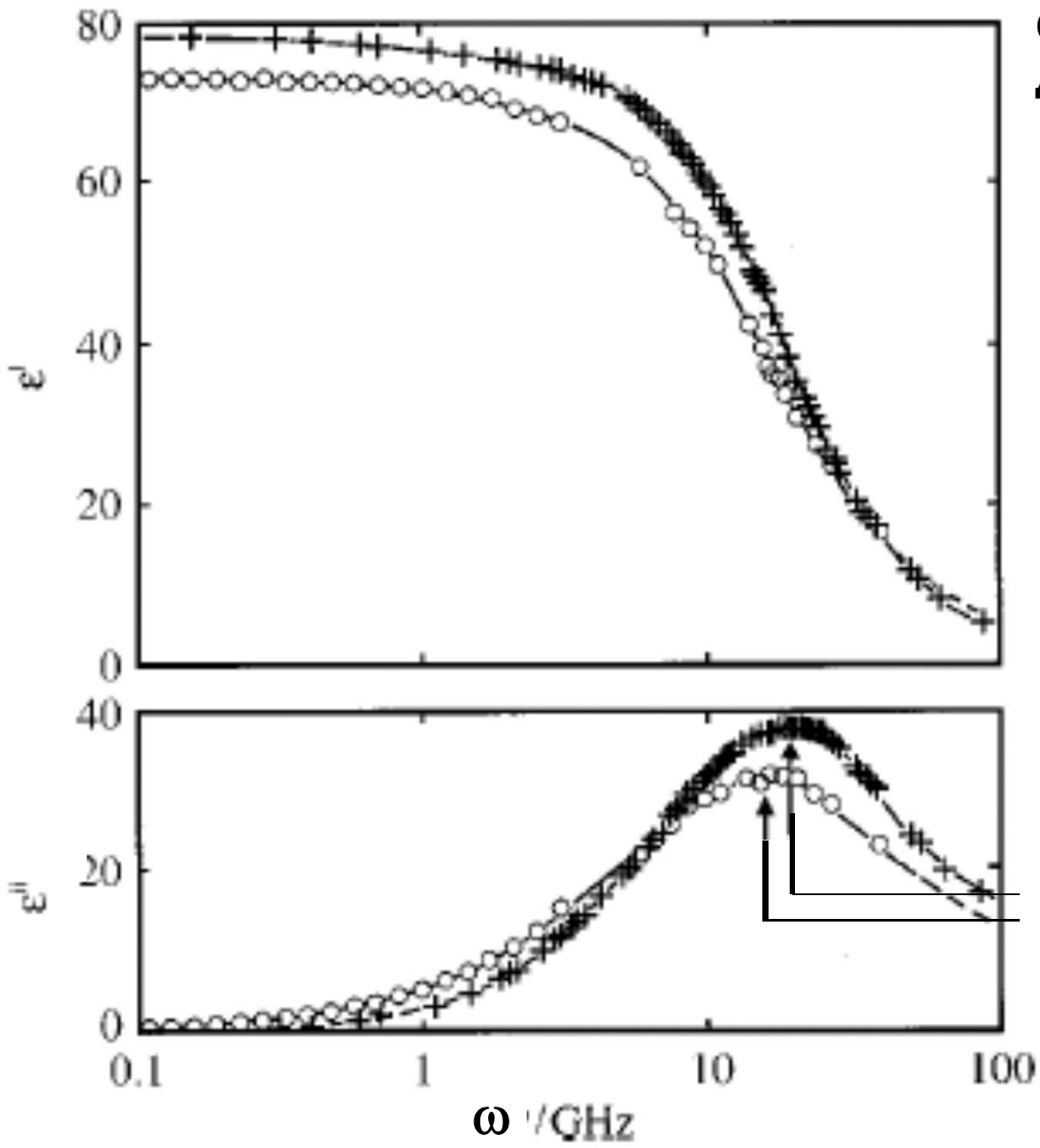
- П.Дебай, 1935

Поле спадает по закону $\exp(-t/\tau)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

n^2 (n – показатель преломления, на оптических частотах)

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 3



Определение параметров
диэлектрического спектра:

В максимуме мнимой
части спектра

$$\frac{d}{d\omega} \left[\omega \tau \frac{(\epsilon - \epsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] = 0$$

↓
 $\tau, (\epsilon - \epsilon_{on})$

Диэлектрическая проницаемость

- П.Дебай, 1912 ...(газ)

поляризация среды \leftrightarrow поляризуемость α и
дипольный момент μ молекулы

??? Упрощенное строение диэлектрика

??? Применимость приближений в широком интервале T

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

μ [1 D = 10^{-18} ед. СГС = $3.336 \cdot 10^{-30}$ Кл*м]

α [нм³]: ф-ла Клаузиуса-Мосотти

$$\alpha = r^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков.
М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 2

Радиус сферы, занятой одной
молекулой в разбавленном
растворе

Название	Формула	$T_{пл}/T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Статическая диэлектрическая проницаемость ¹	Дипольный момент свободной молекулы, Д
Ацетонитрил	CH_3CN	15/82	37,5 ^{***}	3,45–3,92
Диметилсульфоксид	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$	18/189	46,7 [*]	3,96–4,02
Диметилформамид	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	-60/153	36,7 ^{**}	3,82–3,86
Метанол	CH_3OH	-98/65	32,7 ^{**}	1,70
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117/78	24,3 ^{**}	1,69
Ацетон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-95/56	20,7 ^{**}	2,83–2,88
Формамид	HCONH_2	-118/8	111 [™]	3,37
N-метилформамид	HCONHCH_3	-4/198	182 [™]	3,86
Хлороформ	CHCl_3	-63/61	—	1,01
Дихлорметан	CH_2Cl_2	-95/40	—	1,60
Пропиленкарбонат	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-49/240	66,1 ^{**}	4,98

вода

78.4

1.85

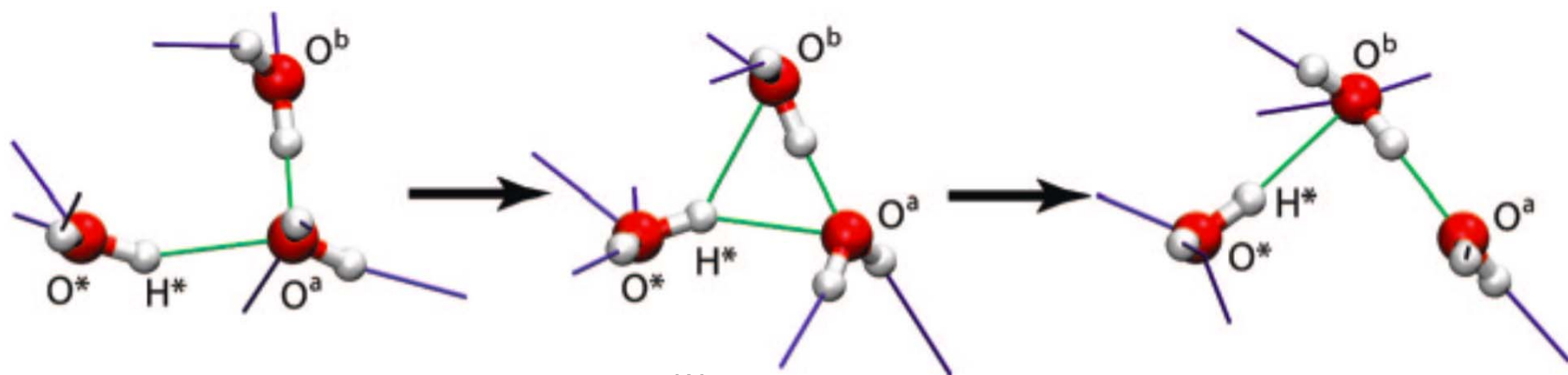
Красный сдвиг частоты валентного колебания O-H в жидкой воде (по сравнению с частотой для воды в газовой фазе) + уширение этой полосы

Сдвиг $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ интерпретируется как ослабление связи O-H при образовании водородной связи $\text{-H}\cdots\text{O-H}$.

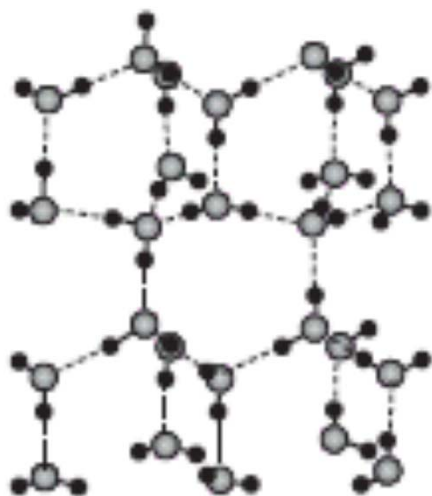
↑
topic is fraught with ambiguities

Ширина $250\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ интерпретируется как сосуществование связей с разной длиной (энергией $0.05 - 0.3 \text{ эВ}$) и молекул с разным числом таких связей.

ИК с разрешением по времени: динамика водородной связи. Локальные флуктуации (фс) и времена жизни (пс).



Вращение молекулы воды (*)



«сетка» водородных связей в воде



не единственная релаксация

Все реальные полярные растворители – «недебаевские жидкости», поскольку в них происходит ассоциация молекул



chain-like



cyclic



star-shaped



comb-shaped

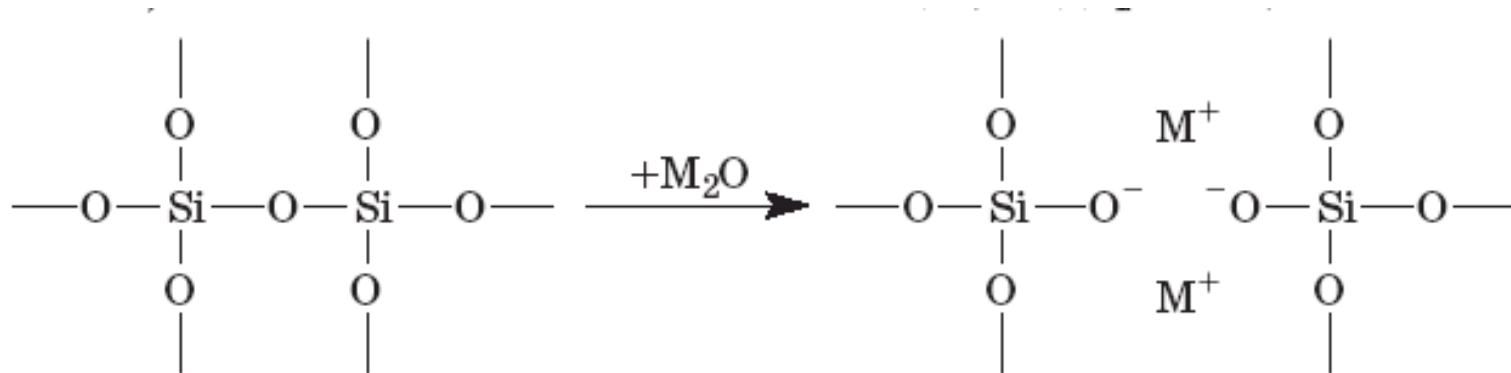


tree-like

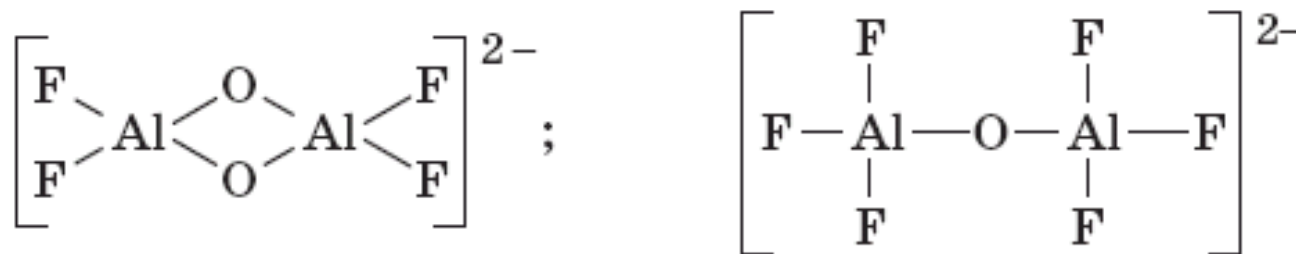


net-like

Силикатные расплавы

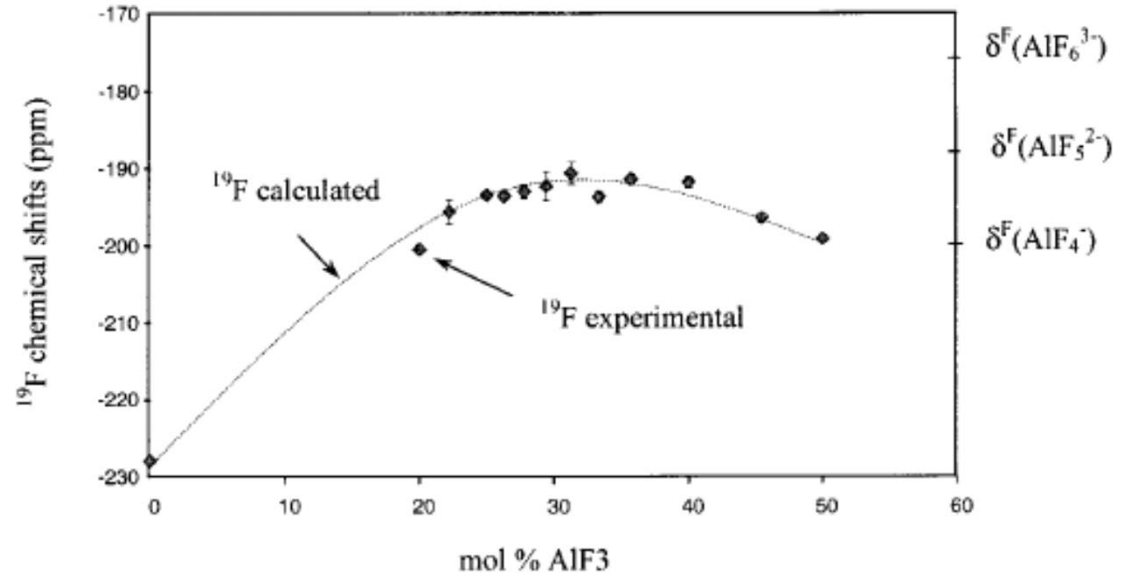
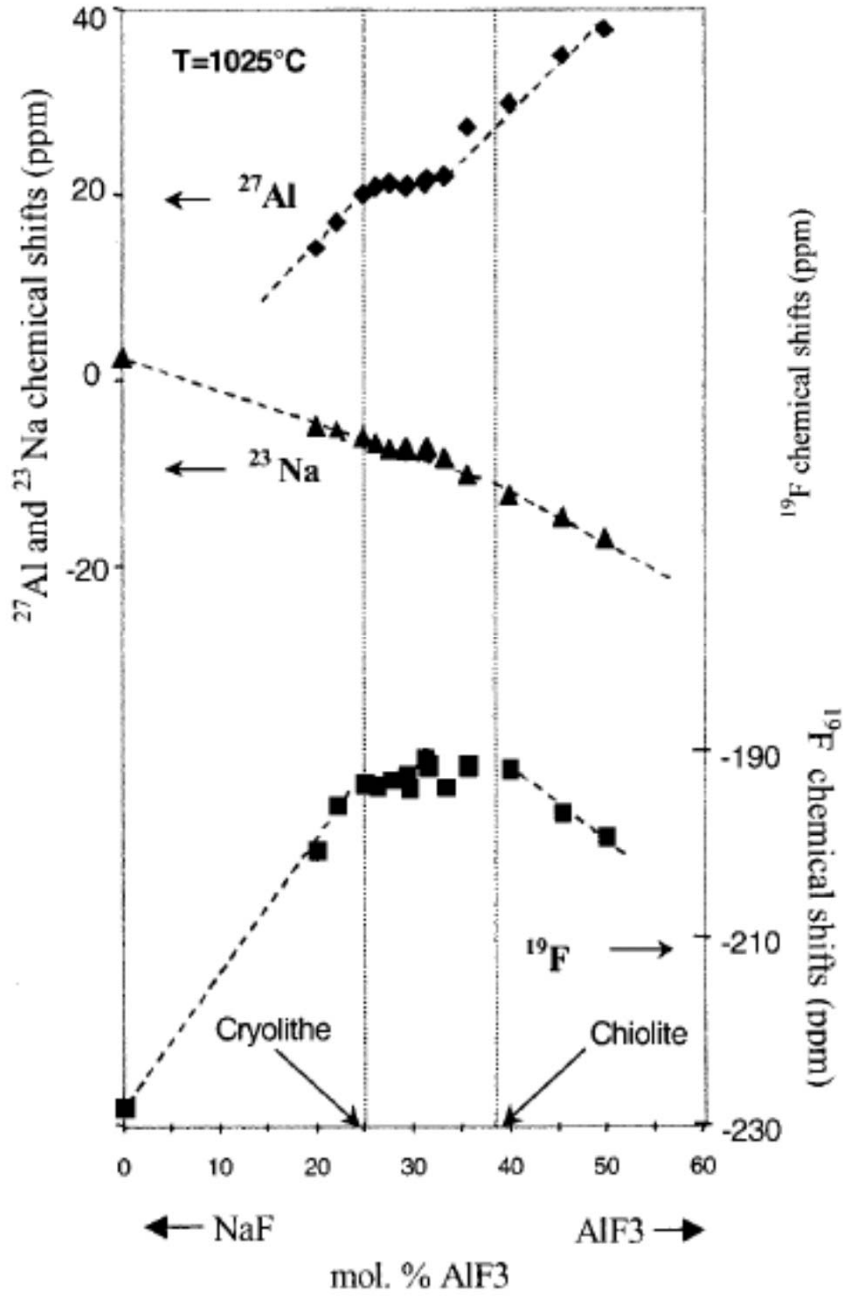


Криолит-глиноземные расплавы

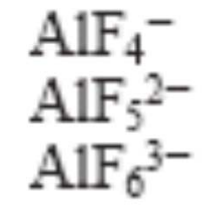


В расплавах электростатические явления осложнены
комплексобразованием

ЯМР на разных ядрах



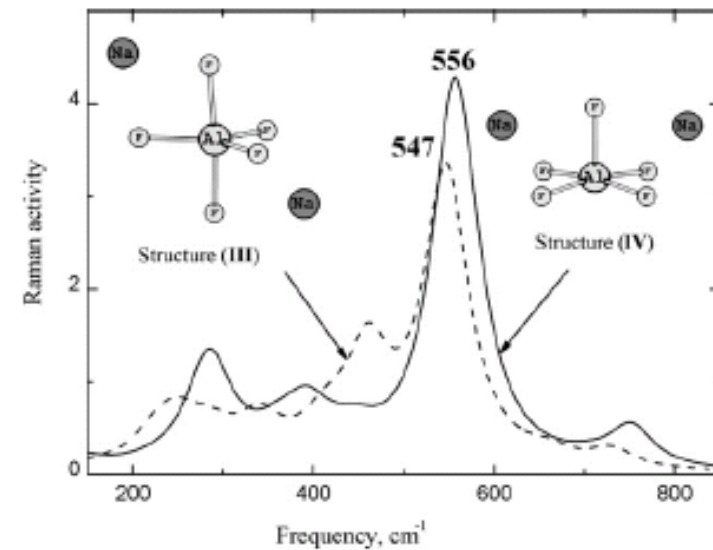
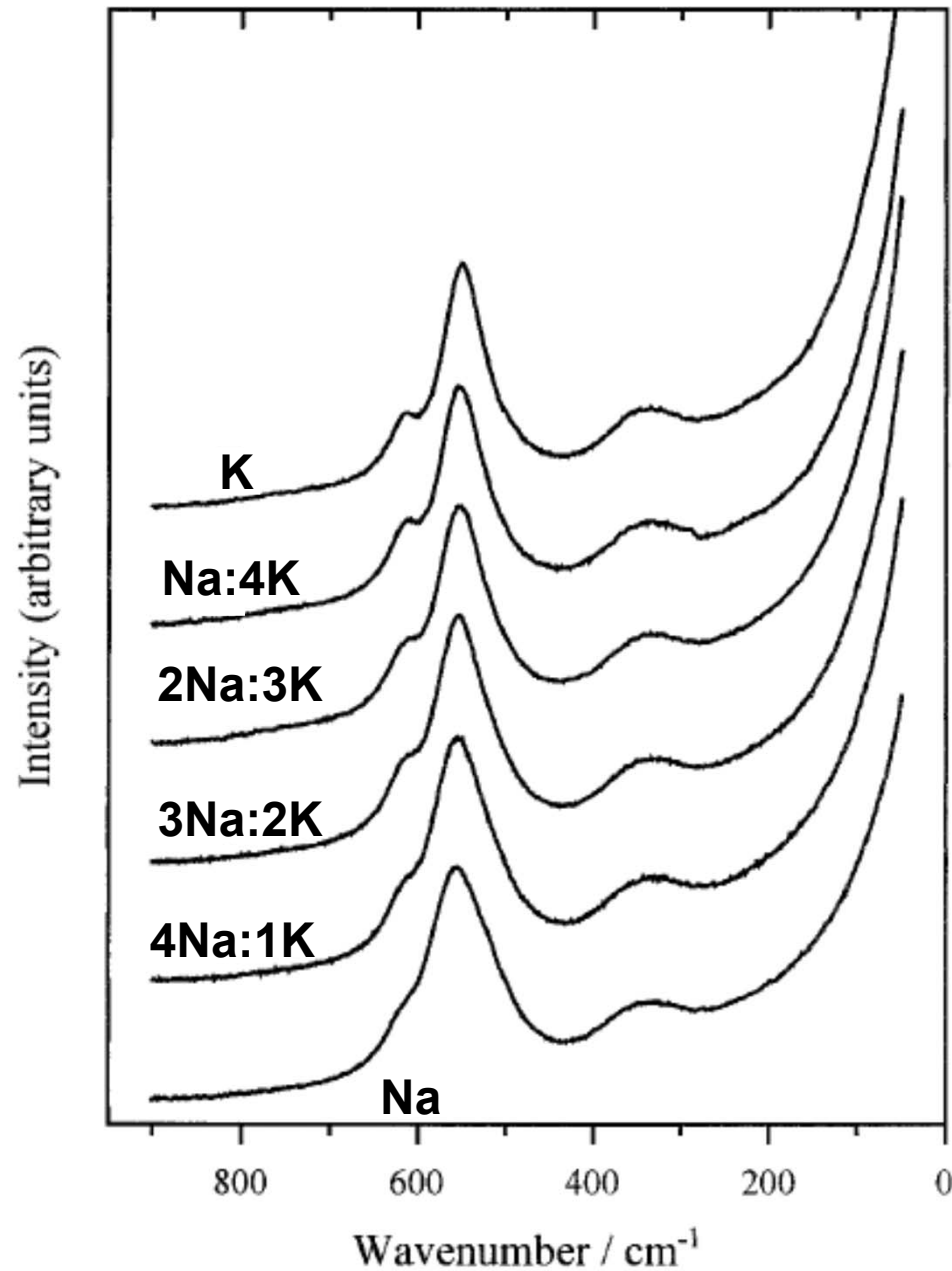
В фторалюминатных расплавах реализуются равновесия с участием ИОНОВ



Рамановская спектроскопия

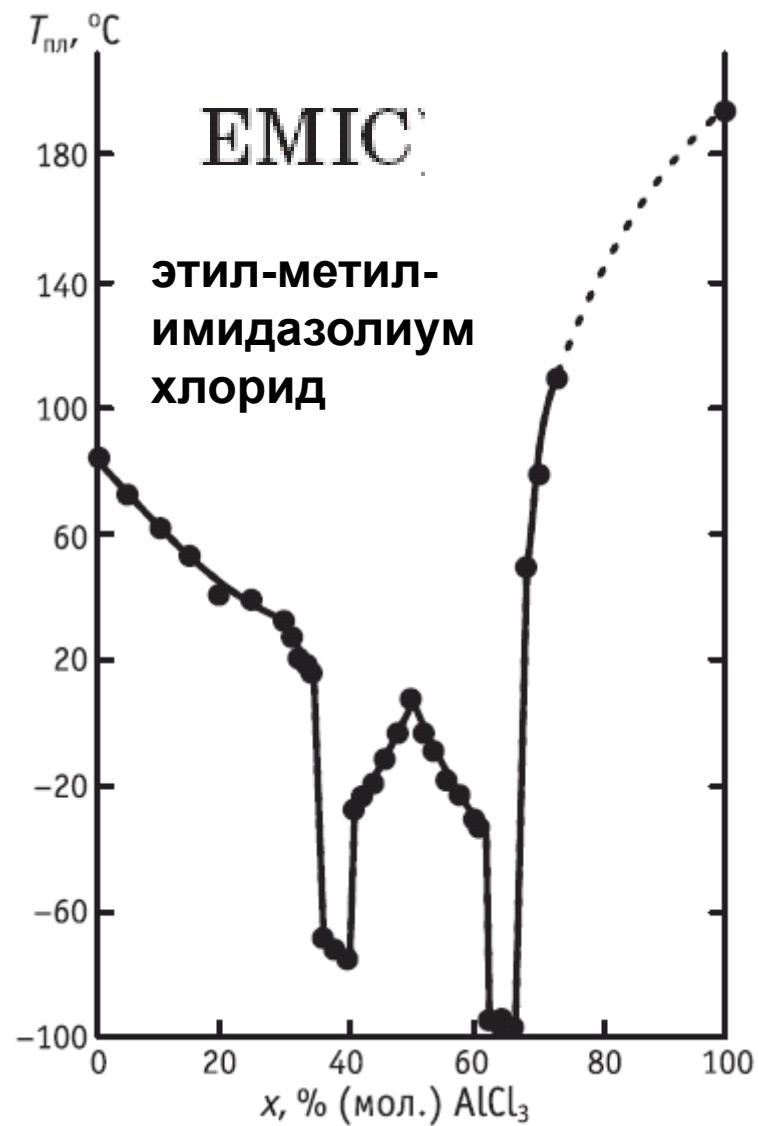
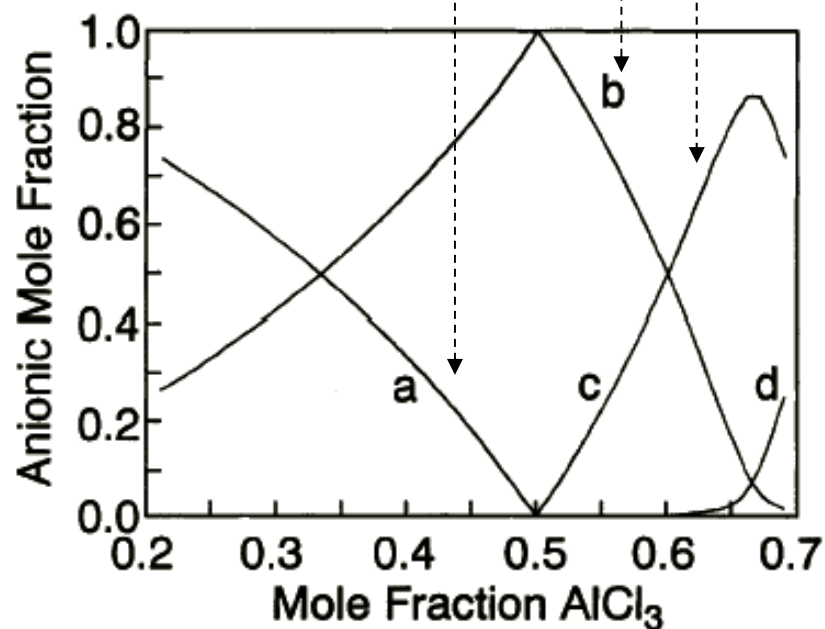
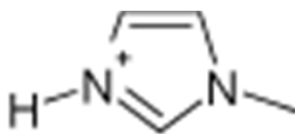


Ассоциация фторалюминат-анионов с катионами смещает равновесия с участием фторида



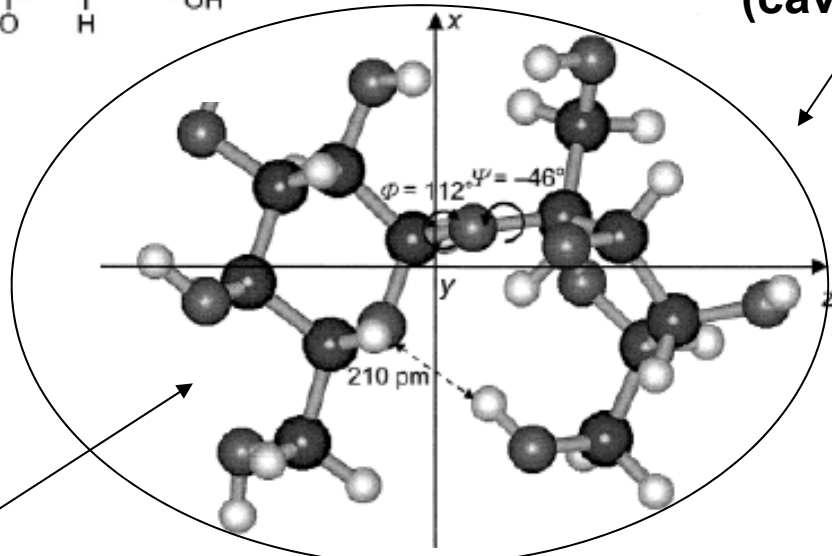
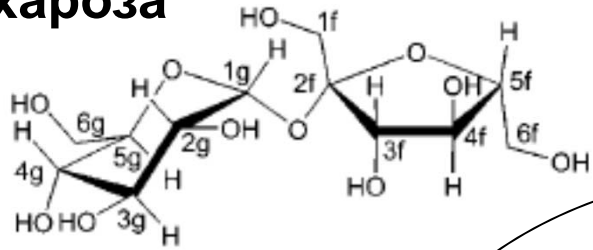
Можно моделировать
методами квантовой
химии

Ионные жидкости

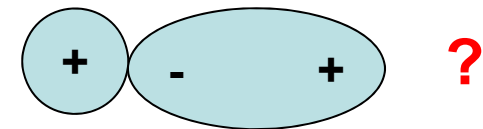


Полярная молекула → диполь

сахароза



Эффективная полость (cavity)



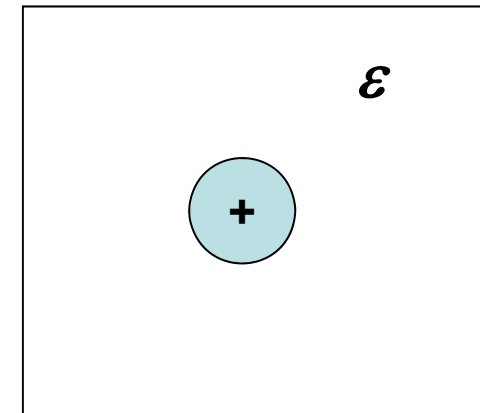
Зарядовые распределения на атомах



Дипольный момент



Ион – равномерно заряженная сфера



континуум

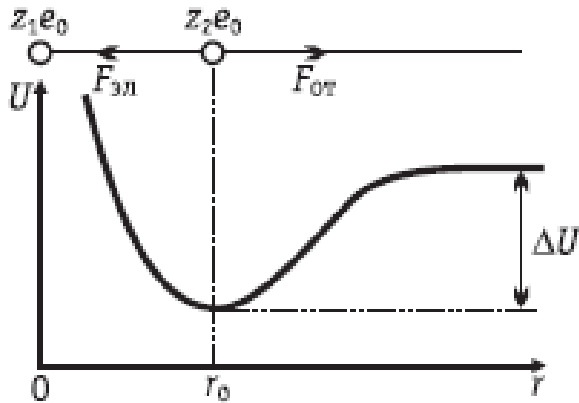
2.1 – 2.2

энергия кристаллической решетки

(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

М. Борн, 1919: ионный кристалл, заряды ионов z_1 и z_2

$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$



$$\Sigma F = -\frac{dU}{dr}; \quad \Sigma F(r_0) = 0$$

$$\Delta G_{кр} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние

из данных по сжимаемости

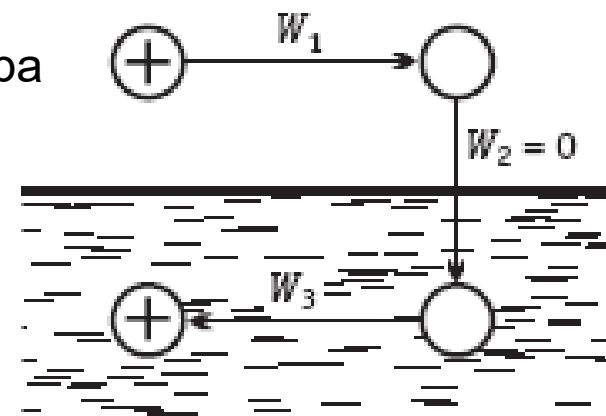


Макс Борн
(1882 – 1970)

2.3

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, ε

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

2.4

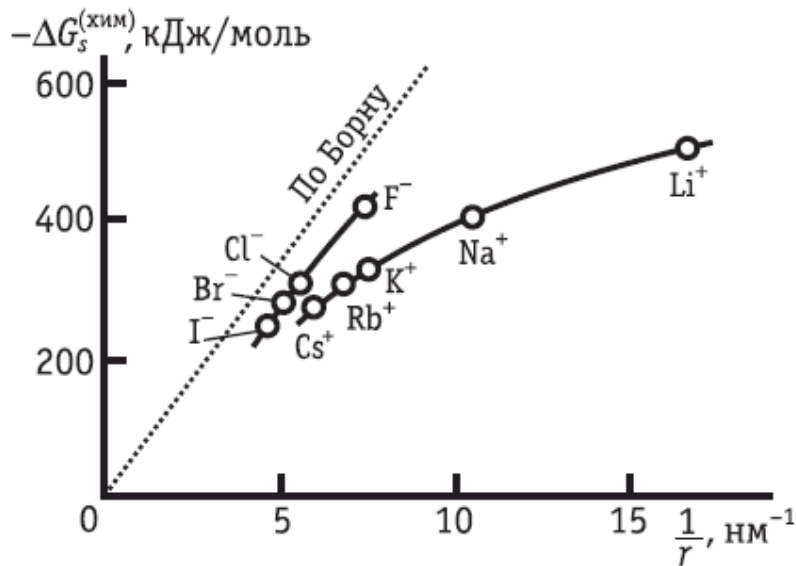
Реальная и химическая энергии сольватации

$$\Delta G_s(\text{реальная}) = \Delta G_s(\text{химическая}) + z_i F \chi$$

- из термодинамического цикла

- масс-спектрометрия (реперный ион H⁺)

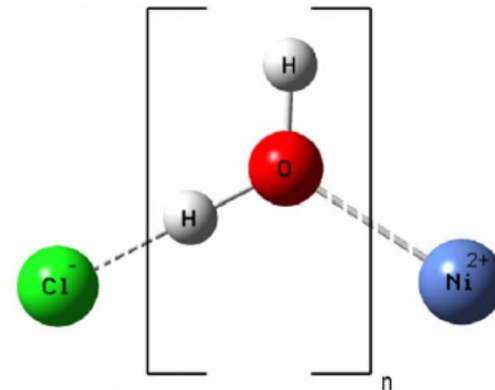
- «исправленный Борн»
 - диэлектрическая полость
 - пониженная ϵ
 - форма иона
- оценки из энергий сольватации соли



- «молекулярные» расчеты

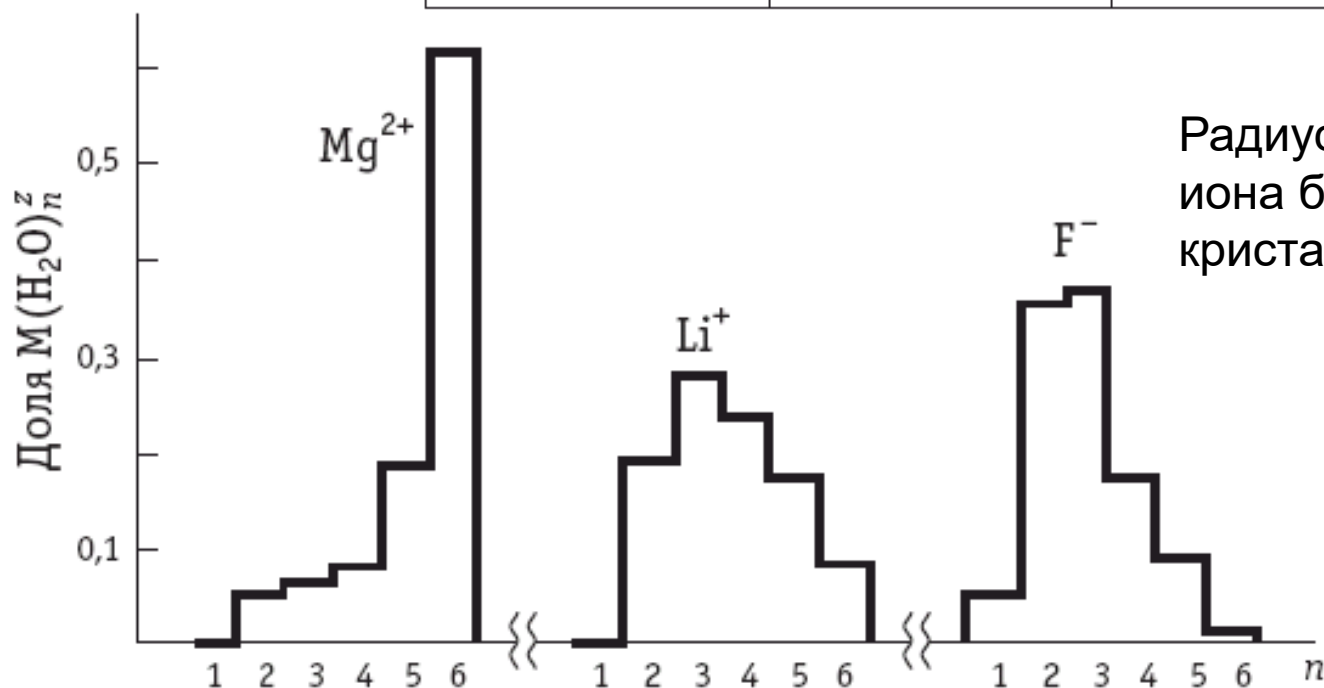
- энергии переноса

~0.1 В для воды

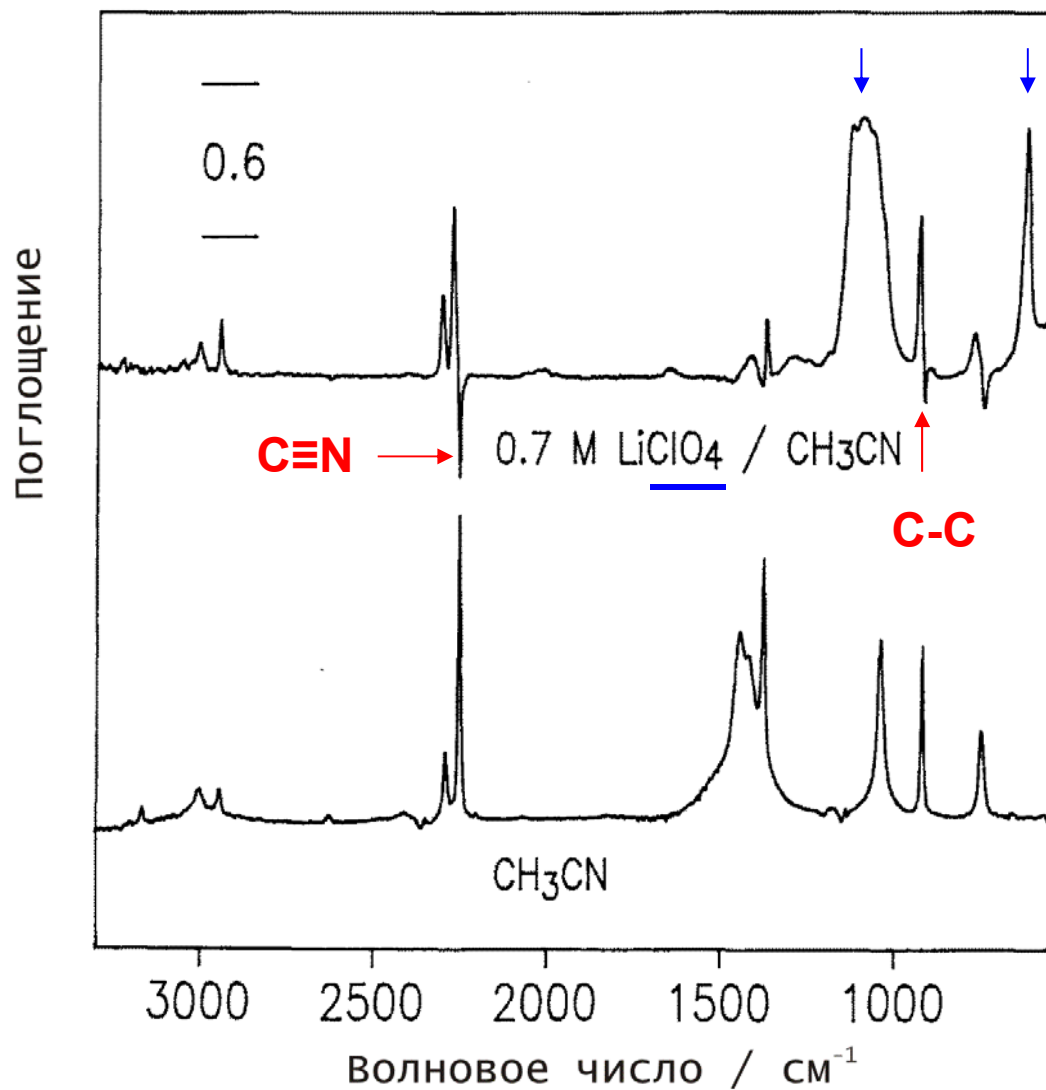


Числа сольватации (в частности, гидратации)

	n_h	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
ЯМР	≤ 4	Li	Be	—
ИК	4...6	Na	Ca	—
Моделирование (МД, квантовая Химия)	6	—	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	8...9	—	—	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu



Спектральные проявления сольватации



Разностный спектр
(есть «отрицательные»
полосы и полосы аниона)

Спектр растворителя

Электролитическая диссоциация



**Сванте Август
Аррениус**
(1859 – 1927)



**Йоханнес
Николаус
Брёнстед**
(1879 - 1947)



Вильгельм Оствальд
(1853 - 1932)



**Якоб Хендрик
Вант-Гофф**
(1852 - 1911)

HARPER'S SCIENTIFIC MEMOIRS

EDITED BY

J. S. AMES, Ph.D.

PROFESSOR OF PHYSICS IN JOHNS HOPKINS UNIVERSITY

IV.

THE MODERN
THEORY OF SOLUTION

MEMOIRS BY PFEFFER, VAN'T HOFF

ARRHENIUS, AND RAOULT

NEW YORK AND LONDON

HARPER & BROTHERS PUBLISHERS

1899

Уже есть:

эксперимент по термодинамическим свойствам и электропроводности

Еще нет:

никакой модели ион-ионных взаимодействий

Еще долго не будет:

спектроскопических свидетельств и молекулярных расчетов

GENERAL CONTENTS

	PAGE
Preface.....	v
Osmotic Investigations. [Selected Sections.] By W. Pfeffer.....	3
Biography of Pfeffer.....	10
The Rôle of Osmotic Pressure in the Analogy between Solutions and Gases. By J. H. Van't Hoff.....	13
Biography of Van't Hoff.....	42
On the Dissociation of Substances Dissolved in Water. By S. Arrhenius.....	47
Biography of Arrhenius.....	66
The General Law of the Freezing of Solvents. By F. M. Raoult.....	71
On the Vapor-Pressure of Ethereal Solutions. By F. M. Raoult.....	95
The General Law of the Vapor-Pressure of Solvents. By F. M. Raoult.	125
Biography of Raoult.....	128
Bibliography.....	129
Index.....	133

Arrhenius:

In a former communication “On the Electrical Conductivity of Electrolytes,” I have designated those molecules whose ions are independent of one another in their movements, as active; the remaining molecules, whose ions are firmly combined with one another, as inactive. I have also maintained it as probable, that in extreme dilution all the inactive molecules of an electrolyte are transformed into active.† This assumption I will make the basis of the calculations now to be carried out. I have designated the relation between the number of active molecules and the sum of the active and inactive molecules, as the activity coefficient.‡ The activity coefficient of an

* Clausius, *Pogg. Ann.*, **101**, 347 (1857); *Wied. Elektr.*, **2**, 941.

† *Bihang der Stockholmer Akademie*, **8**, Nr. 13 and 14, 2 Tl. pp. 5 and 13; 1 Tl., p. 61.

‡ *l. c.*, 2 Tl., p. 5.

electrolyte at infinite dilution is therefore taken as unity. For smaller dilution it is less than one, and from the principles

tive and active molecules. If, then, m represents the number of inactive, and n the number of active molecules, and k the number of ions into which every active molecule dissociates (*e. g.*, $k=2$ for KCl , *i. e.*, K and Cl ; $k=3$ for $BaCl_2$ and K_2SO_4 , *i. e.*, Ba , Cl , Cl , and K , K , SO_4), then we have :

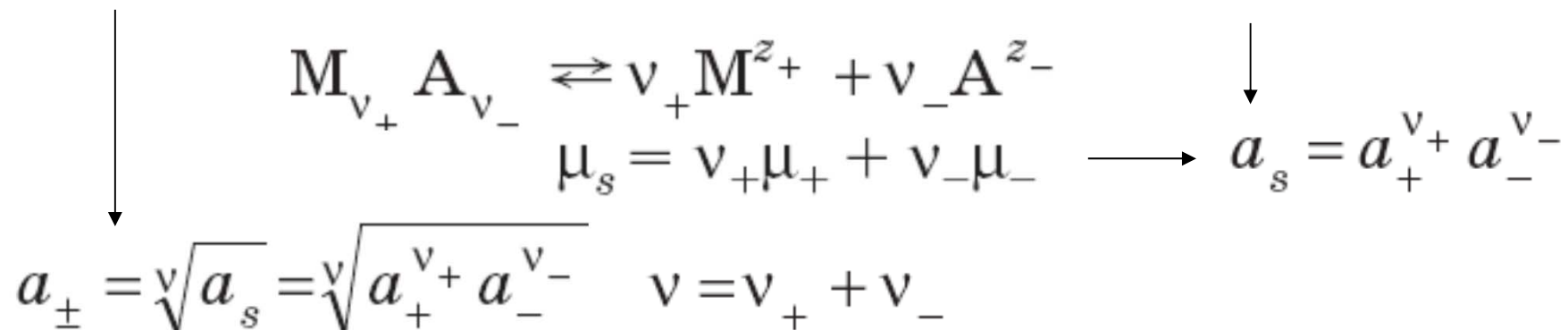
$$i = \frac{m + kn}{m + n} \quad a \leq 1 ??$$

SUBSTANCE.	FORMULA.	a	$i = \frac{t}{18.5}$	$i = 1 + (k-1)a$
Barium hydroxide	$Ba(OH)_2$	0.84	2.69	2.67
Strontium hydroxide	$Sr(OH)_2$	0.86	2.61	2.72
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	0.80	2.59	2.59
Lithium hydroxide	$LiOH$	0.83	2.02	1.83
Sodium hydroxide	$NaOH$	0.88	1.96	1.88
Potassium hydroxide	KOH	0.93	1.91	1.93

smaller dilution it is less than *one*, and from the principles established in my work already cited, it can be regarded as equal to the ratio of the actual molecular conductivity of the solution to the maximum limiting value which the molecular conductivity of the same solution approaches with increasing dilution. This obtains for solutions which are not too concentrated (*i. e.*, for solutions in which disturbing conditions, such as internal friction, etc., can be disregarded).

Из данных по эбулио- и криоскопии
 Из данных по электропроводности

Средняя активность и активность ионного соединения (например, соли)



Три концентрационные шкалы для коэффициентов активности

$$a_i(m) = \gamma_i m_i, \quad a_i(c) = f_i c_i \quad \text{и} \quad a_i(N) = f_i^N N_i$$

Плотность растворителя

Молярная масса растворителя

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{\rho_0 m}{c}$$

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001 \nu M_0 m)$$

Ион-ионное взаимодействие



Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966



Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980



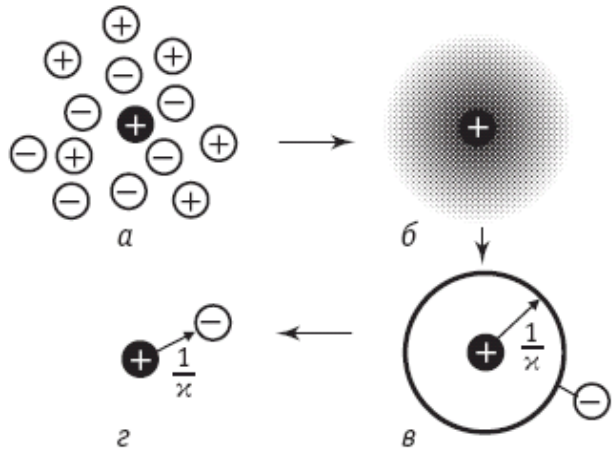
Ларс Онзагер
(1903-1976)

3.2 – 3.4

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Кoeffициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии r от центрального иона

объемная плотность заряда

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

В сфере радиуса, равного дебаевской длине – много ионов (усреднение).

Расстояния между ионами много больше расстояния их максимального сближения

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

Обратная дебаевская длина

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \phi}{kT}\right)$$

$$\rho = \sum(n_i z_i e_0)$$

Число ионов в единице объема (локальное)

Заряд ионов

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad \rho = -\frac{\epsilon\epsilon_0 A_1 \kappa^2 e^{-\kappa r}}{r}$$

\uparrow **0**
 $(r \rightarrow \infty) \varphi \rightarrow 0$

$$4\pi\epsilon\epsilon_0 A_1 \int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = z_i e_0$$

Полный заряд ионной атмосферы

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}$$

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

$$RT \ln f_i^{(N)} = N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}$$

Коэффициент активности отдельного иона

Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum(n_{i0} z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}$$

1 - первое приближение (предельный закон Дебая-Хюккеля)

ионная
сила
раствора

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}$$

2 – второе приближение

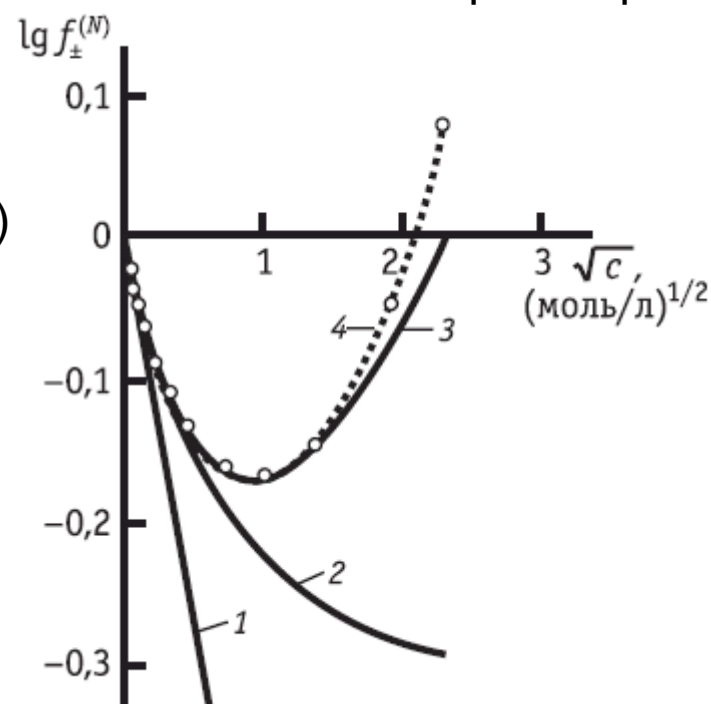
(параметр a – расстояние между центрами ионов)

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}$$

3 - третье приближение

(эмпирический параметр C)

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ$$



Как считать в смешанных электролитах 41
- см. в параграфе 3.4

**Макроскопически наблюдаемые явления
(например, химические и электрохимические равновесия)**



**Зависимости от различных контролируемых факторов
(например, от температуры и концентрации)**



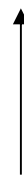
Прогнозирование



Феноменологические

**Физические
приближенные**

Молекулярного уровня



Модели явлений и процессов

Эмпирические поправки к физическим моделям

(по поводу уравнения Дэвиса, памятного из курса аналитической химии)

397. *The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates.*

By CECIL W. DAVIES.

An empirical extension of the Debye-Hückel limiting activity equation is proposed. A survey of all the available data for electrolytes in water at 25° shows that the equation is in good agreement with the actual values of the mean ionic activity coefficient in dilute solutions, the average deviation being about 2% in 0.1M-solution and proportionately less at lower concentrations.

The equation is applied to the activity data for zinc and cadmium sulphates, and dissociation constants are derived for these salts which agree with the values obtained from conductivity measurements.

SOME years ago (Banks, Righellato, and Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, 27, 621) the activity data then available for ternary electrolytes in water were reviewed, and it was noted that the experimental activity coefficients (γ_{\pm}) fail to satisfy a fundamental

Theoretical Mean Activity Coefficients
Of Strong Electrolytes in
Aqueous Solutions from 0 to 100 °C

Walter J. Hamer
Institute for Basic Standards
National Bureau of Standards
Washington, D.C. 20234

NSRDS – NBS 24
National Standard Reference Data Series-
National Bureau of Standards 24

Issued December 1968

См. также о подходе
Робинсона-Стокса (1948)
в конце параграфа 3.3;

о различных эмпирических
и полуэмпирических подходах
- в параграфе 3.7

Güntelberg [7] suggested the simpler form

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+z_-A_c\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad (2)$$

which is equivalent to assigning a value of approximately 3Å as calculated by equation (2) to the ion size at all temperatures.

Thus, Guggenheim [8] proposed the equation

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+z_-A_c\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + bI_c$$

where b is an adjustable parameter.

Davies [9] altered the Guggenheim equation by putting $b = 0.2Az_+z_-$, thus:

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+z_-A_c\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} + 0.2Az_+z_-I_c \quad (4)$$

- [7] E. Güntelberg, Z. physik. Chem. **123**, 199 (1926).
[8] E. A. Guggenheim, Phil. Mag. **19**, 588 (1935).
[9] C. W. Davies, J. Chem. Soc. 2093 (1938).

Правила для «пользователей»

1. **ЛЮБЫЕ** термодинамические расчеты требуют активностей, а не концентраций. Например:

Произведение растворимости $PR = [Ag^+] [Cl^-] f_{\pm}^2$ или $PR = [Ag^+] [Cl^-] f_+ f_-$

Ионное произведение воды $K_w = [H^+] [OH^-] f_{\pm}^2$

2. Прежде чем что-либо считать по формуле, нужно выяснить ее применимость (например, какое именно приближение теории Дебая-Хюккеля подходит, можно ли использовать упрощенные формулы для коэффициентов).

3. Шкалы активностей и концентраций должны быть согласованы.

4. Размерность требует двух типов **самоконтроля**: (a) должна быть одинакова в правой и левой частях; (b) должна быть в одной и той же системе единиц для всех величин для всех параметров и переменных.

5. Результат расчета тоже требует трех типов **самоконтроля**: (a) разумность величины; (b) адекватность ее размерности; (c) корректность округления.

Такой точности не нужно:

The following values of π and $\ln 10$ were used in the calculations:

$$\pi = 3.14159265$$

$$\ln 10 = 2.302585$$