

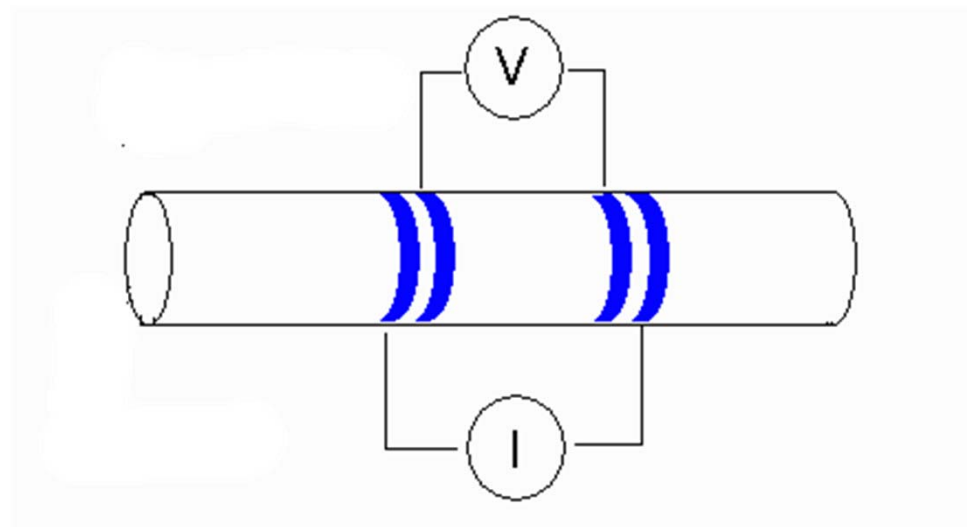
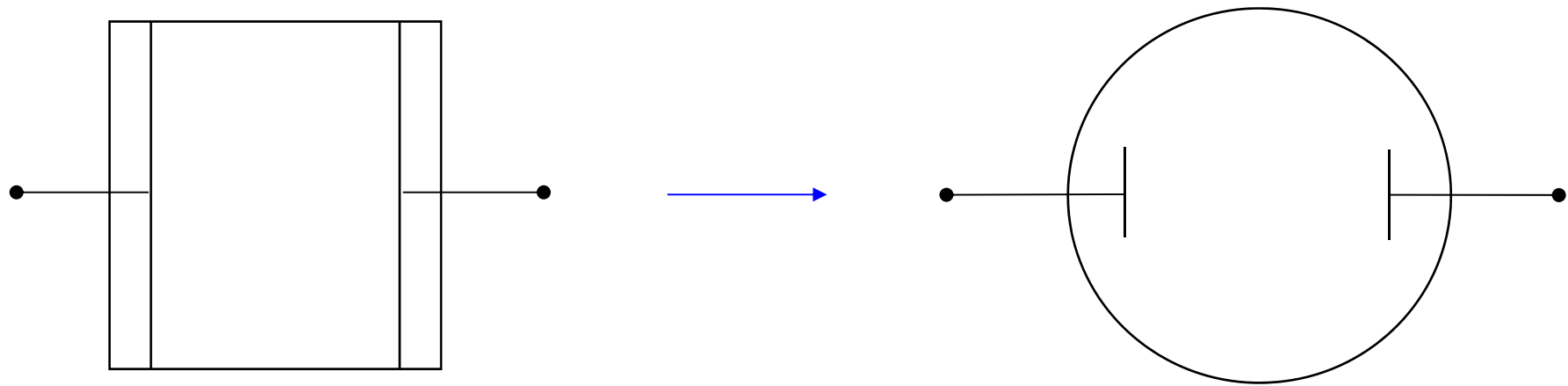
Лекция 2 (20.02.2019)

- электропроводность и ее зависимость от концентрации
- ионная атмосфера
 - теория Дебая-Хюккеля-Онзагера
- Стоксовские соотношения
- сольвогидродинамические радиусы
- «особые случаи» транспорта ионов

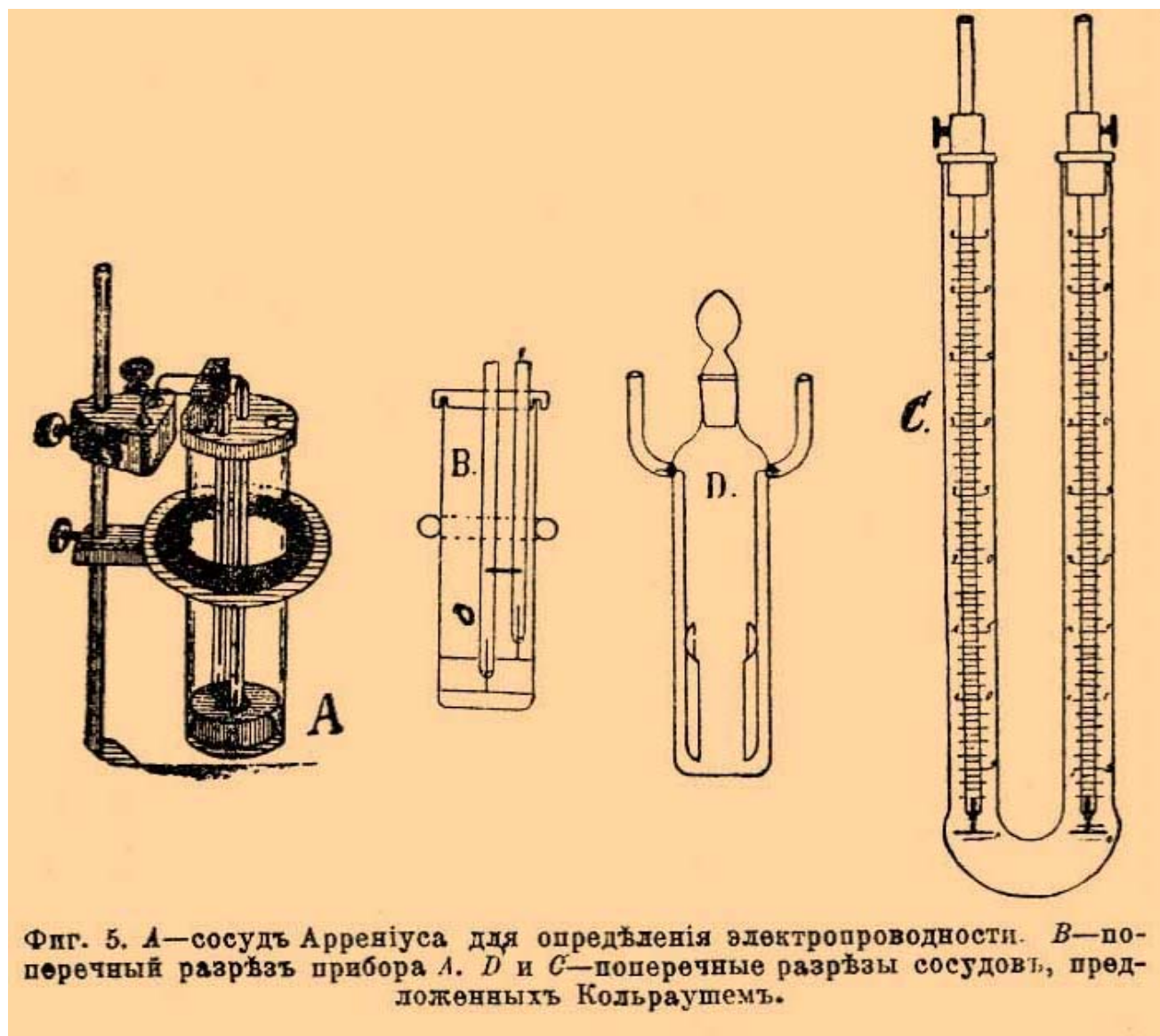
<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/>

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

Ячейки для измерения электропроводности

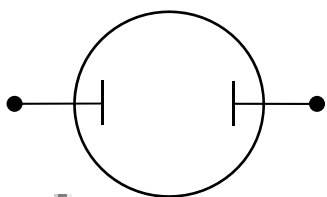


Ранние конструкции ячеек



Электропроводность

4.3



$$R = \frac{\rho l}{s}$$

Удельная электропроводность

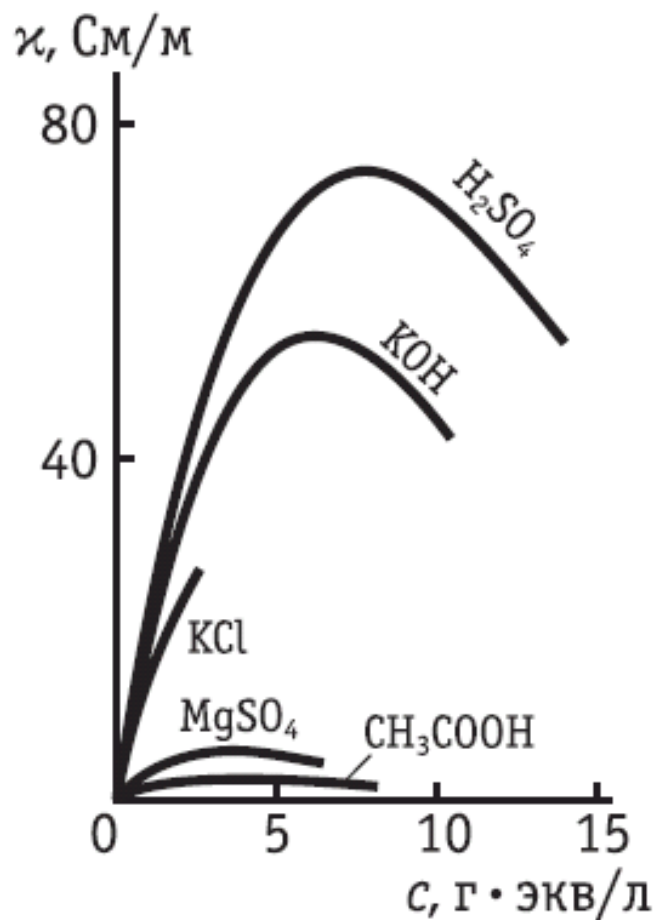
$$\kappa = \frac{l}{sR}$$

$$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{|z_-| \nu_- c}$$

Эквивалентная электропроводность

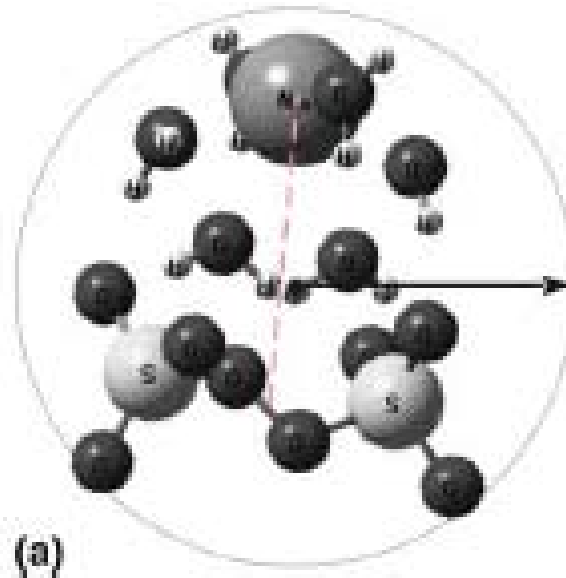
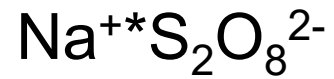
$$\text{м}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ}) = \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} \cdot \text{ЭКВ}$$



$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}$$

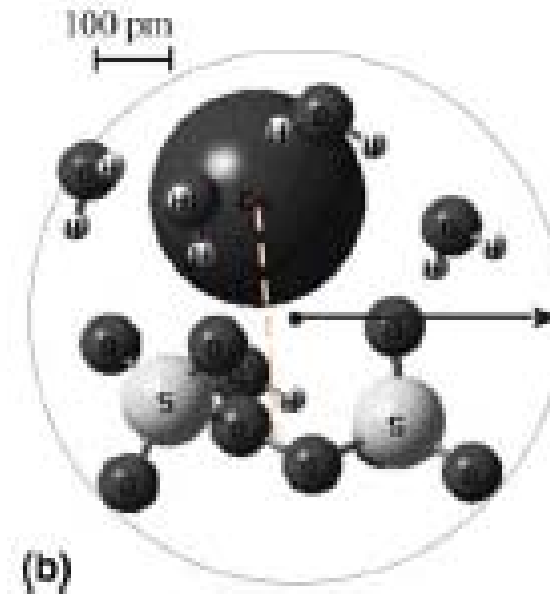
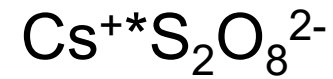
Закон Кольрауша

Ионная ассоциация –
«предельный» случай ион-ионного взаимодействия



Сольватно-разделенная пара

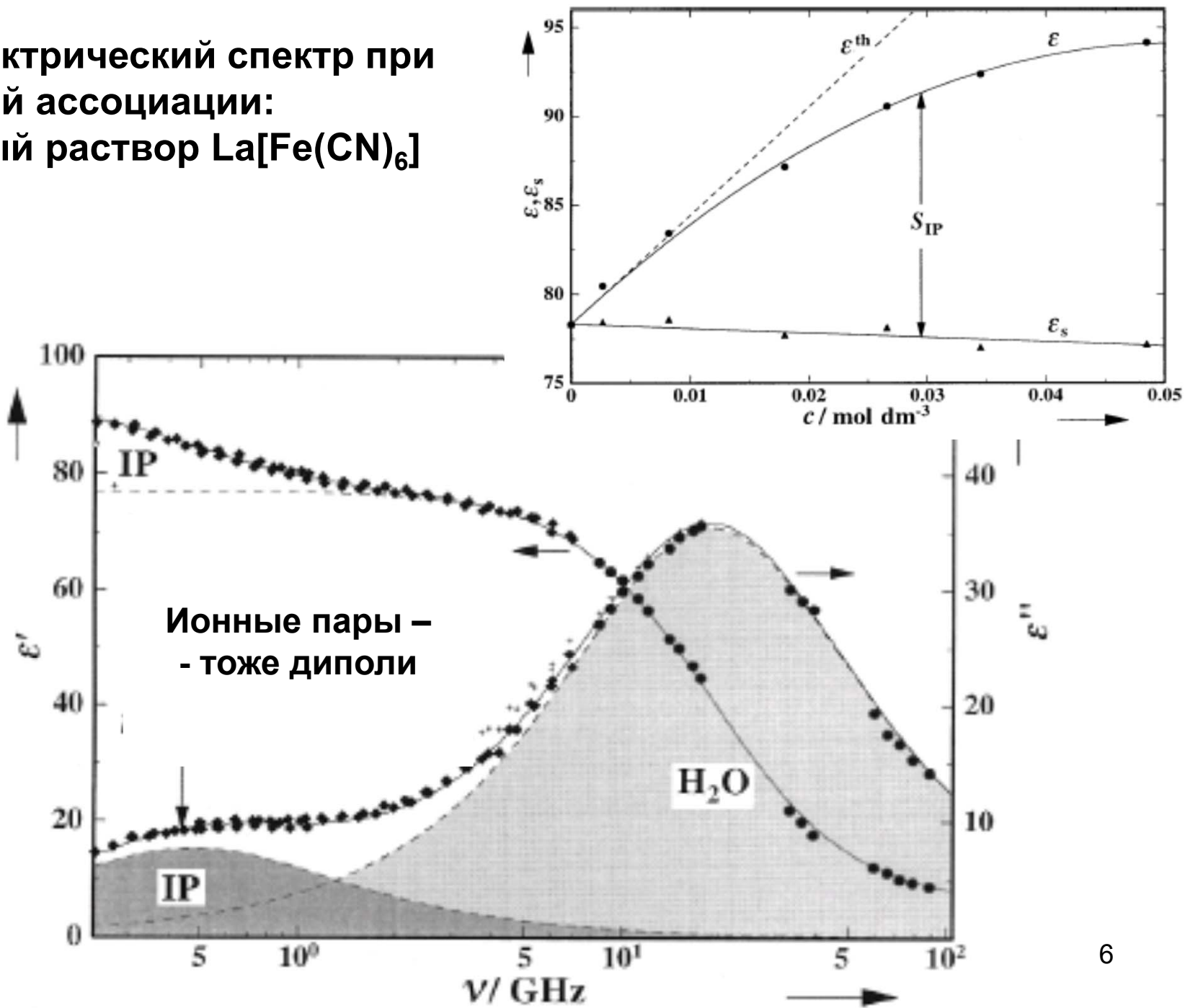
(внешнесферная ассоциация –
-только электростатические
взаимодействия)



Сольватно-неразделенная пара

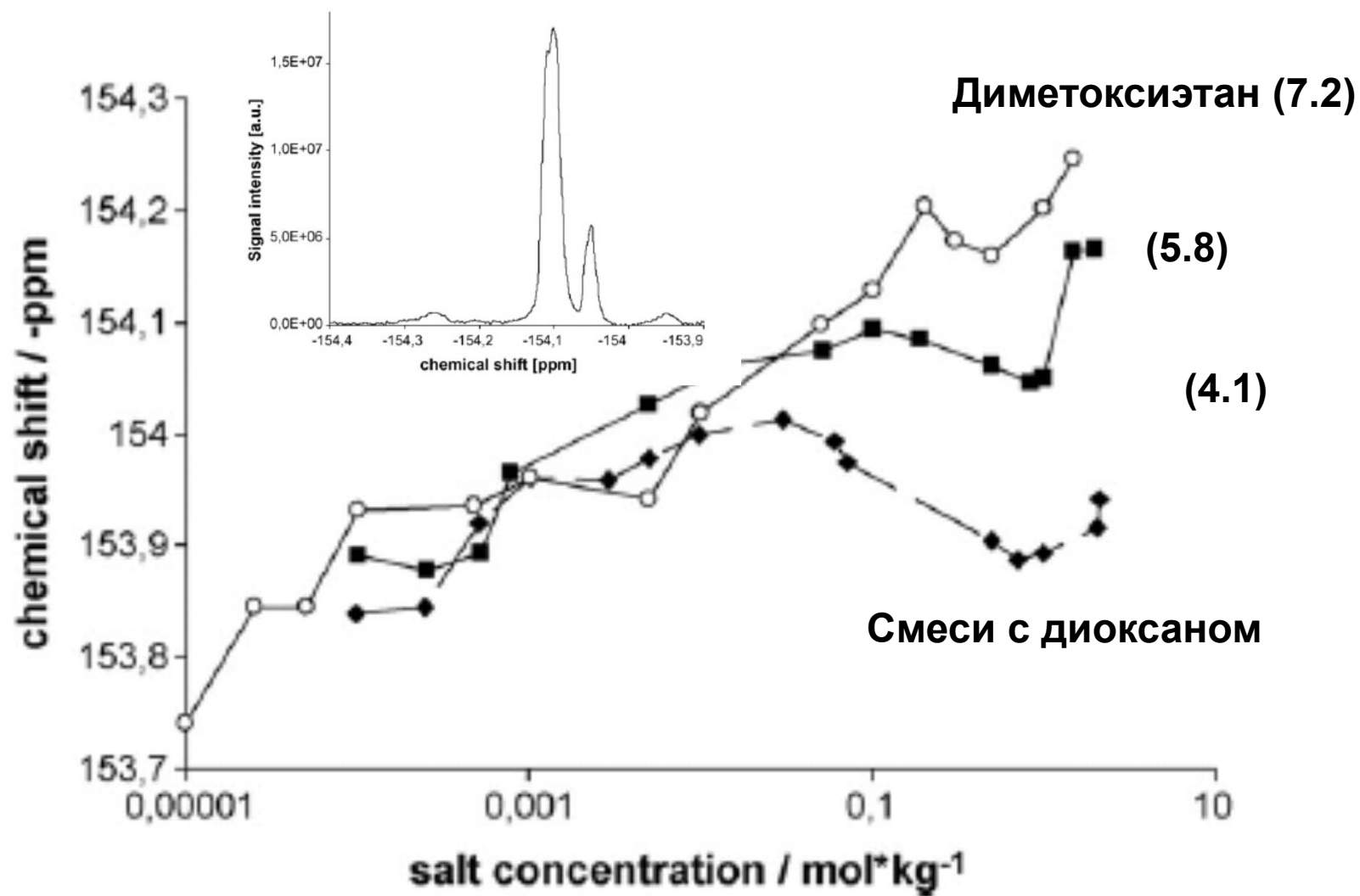
(внутрисферная ассоциация –
- есть взаимодействия неэлектро-
статической природы)

Диэлектрический спектр при ионной ассоциации:
водный раствор $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Ионные пары –
- тоже диполи

Неорганический ЯМР как метод изучения ионной ассоциации



LiBF₄

Константа ионной ассоциации

Н.Бьеррум, 1926

Между центральным ионом i и соседями j нет ионной атмосферы

$$c_j = c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}\right)$$

Вероятность найти j на поверхности сферы радиуса r

$$P(r) = 4\pi r^2 c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}\right); r_{\min} = -\frac{z_i z_j e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}$$

Р.М.Фуосс, 1958

$$K_{\text{асс}} = \frac{4\pi N_A r_{\min}^3 \exp\left[-\frac{U(r_{\min})}{kT}\right]}{3000} \quad U(r_{\min}) = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{\epsilon r_{\min} (1 + B\sqrt{J} \cdot r_{\min})}$$

В единицах СГС!

Compound	Infinite dilution	Concentration (mol/L)						
		0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
	Λ°				Λ			
KOH	271.5	—	234	230	228	—	219	213

Mean Activity Coefficient at 25°C

$m/\text{mol kg}^{-1}$	KOH
0.001	0.965
0.002	0.952
0.005	0.927
0.010	0.902
0.020	0.871
0.050	0.821
0.100	0.779
0.200	0.740
0.500	0.710
1.000	0.733
2.000	0.860
5.000	1.697
10.000	6.110
15.000	19.9
20.000	46.4

0.785

?

??

Только ли ионная ассоциация приводит к появлению «неактивных» частиц (молекул)?

«ions independent on one another” и «ions firmly combined with one another” – это не все возможные случаи взаимодействия

Для концентрированных растворов возникают также проблемы частичной десольватации и изменения свойств свободного растворителя

4.5, 4.6

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r}$$

Сила, действующая на ион: $|z_i| e_0 X$

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

$$v^0 = \lambda_i^0 X/F$$

$$\Delta\lambda_i = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_0 \sqrt{c}$$

электропроводность ионной атмосферы с радиусом $1/\kappa$



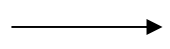
снижение электропроводности центрального иона из-за торможения ионной атмосферой

Релаксационный эффект

Смещение центра ионной атмосферы



Ослабление поля
 $X - \Delta X$



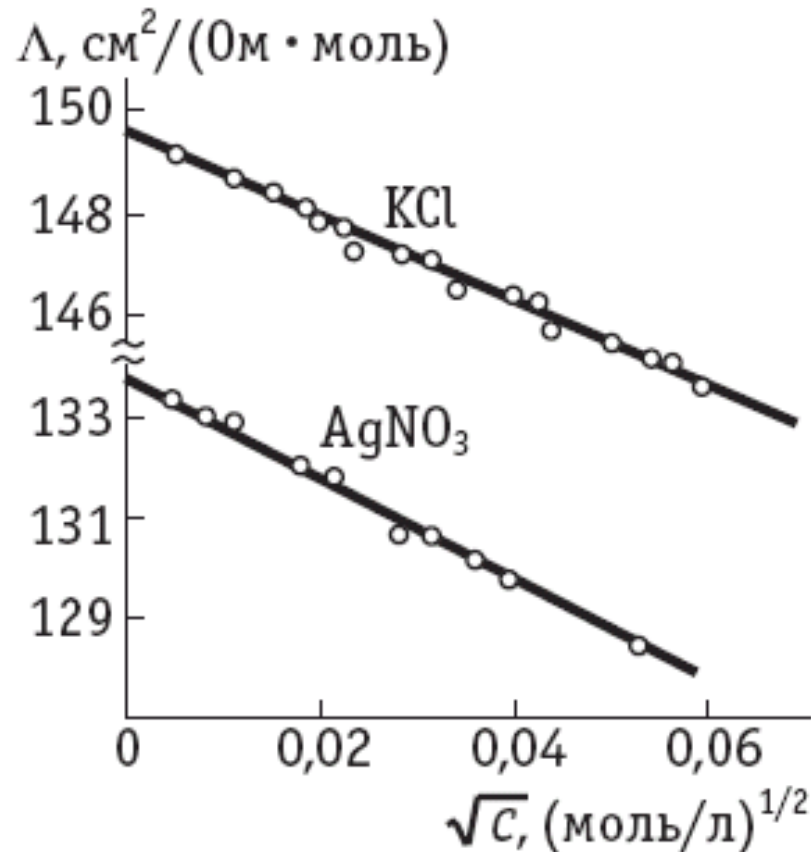
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_0 \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера (1,1-электролит)

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\text{э}} + b_{\text{р}} \Lambda^0) \sqrt{c}$$

Электрофоретический эффект

Релаксационный эффект



Интерпретация эффекта Вина

$$u_i X \tau > 1/\kappa$$

и эффекта Дебая-Фалькенгагена

$$\omega > 2\pi/\tau$$

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля X и высоких частотах переменного тока ω ; τ – время релаксации ионной атмосферы)

4.4 – 4.5

Ионные электропроводности (подвижности)

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad \longrightarrow \quad \Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

предельные электропроводности

Сильные электролиты: $\lambda_+ = Fu_+$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \lambda_- = Fu_-$$

электрические подвижности

коэффициенты диффузии:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \longrightarrow \quad \lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского 12

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

Нарушения правила Вальдена – полезная информация

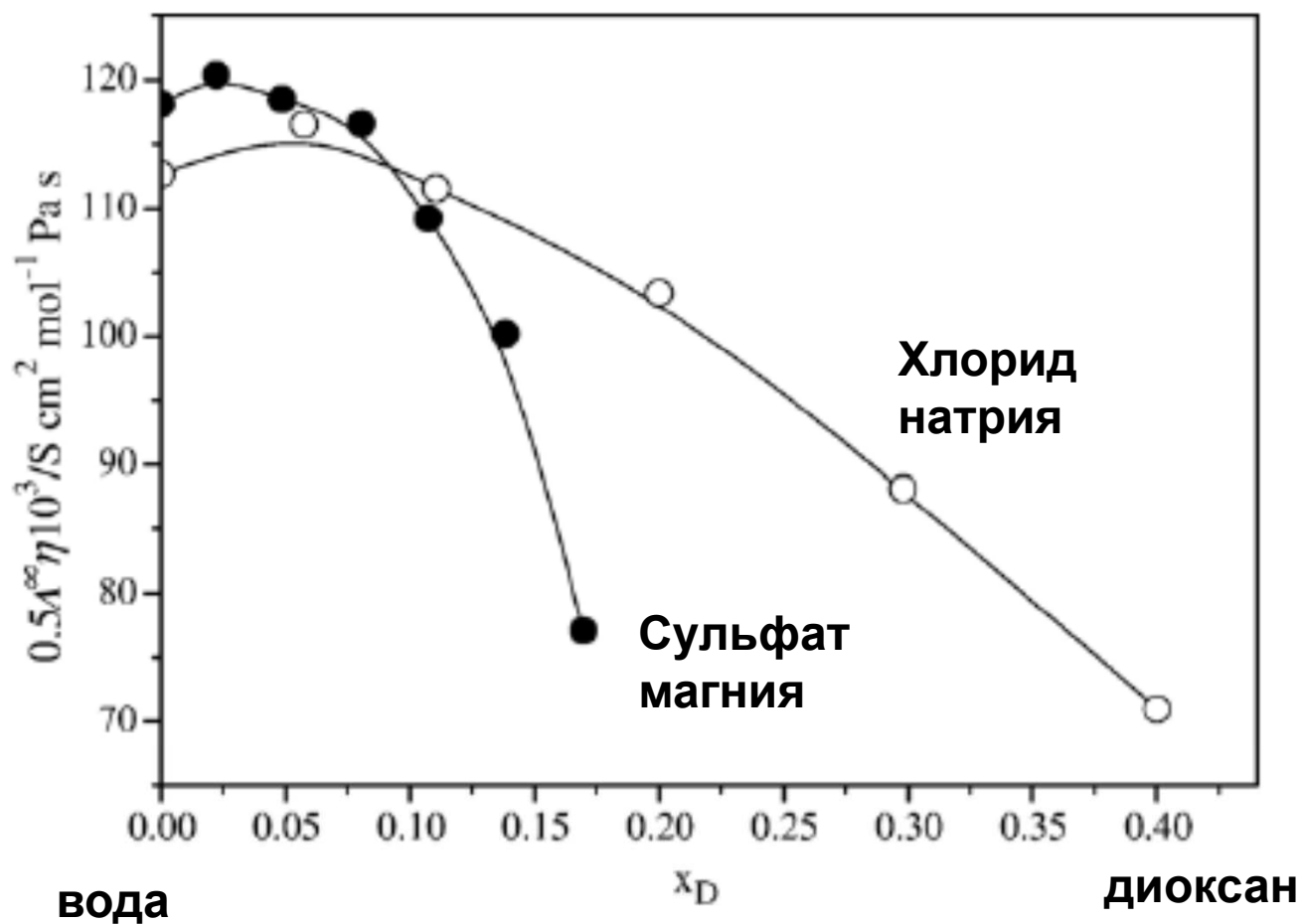


Fig. 4. Walden product, $\Lambda^\infty \cdot \eta$, for MgSO_4 (●) and NaCl (○) [18] as a function of solvent composition at 298.15 K.

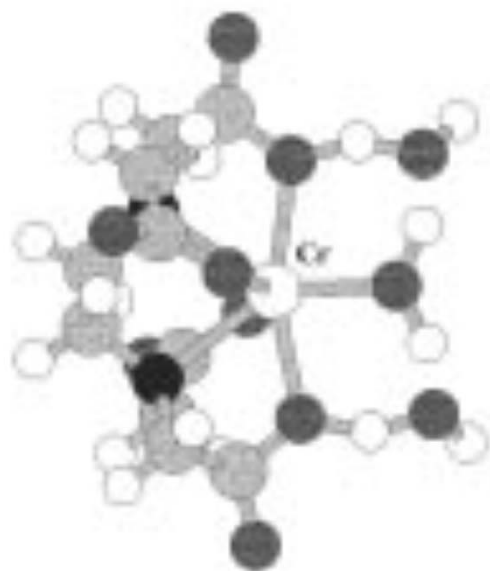
«Прыжковый» транспорт – **нельзя считать радиус по Стоксу!**

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K ⁺	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	107,5	—

Стоксовский радиус увеличивается!

Кристаллографический радиус увеличивается!



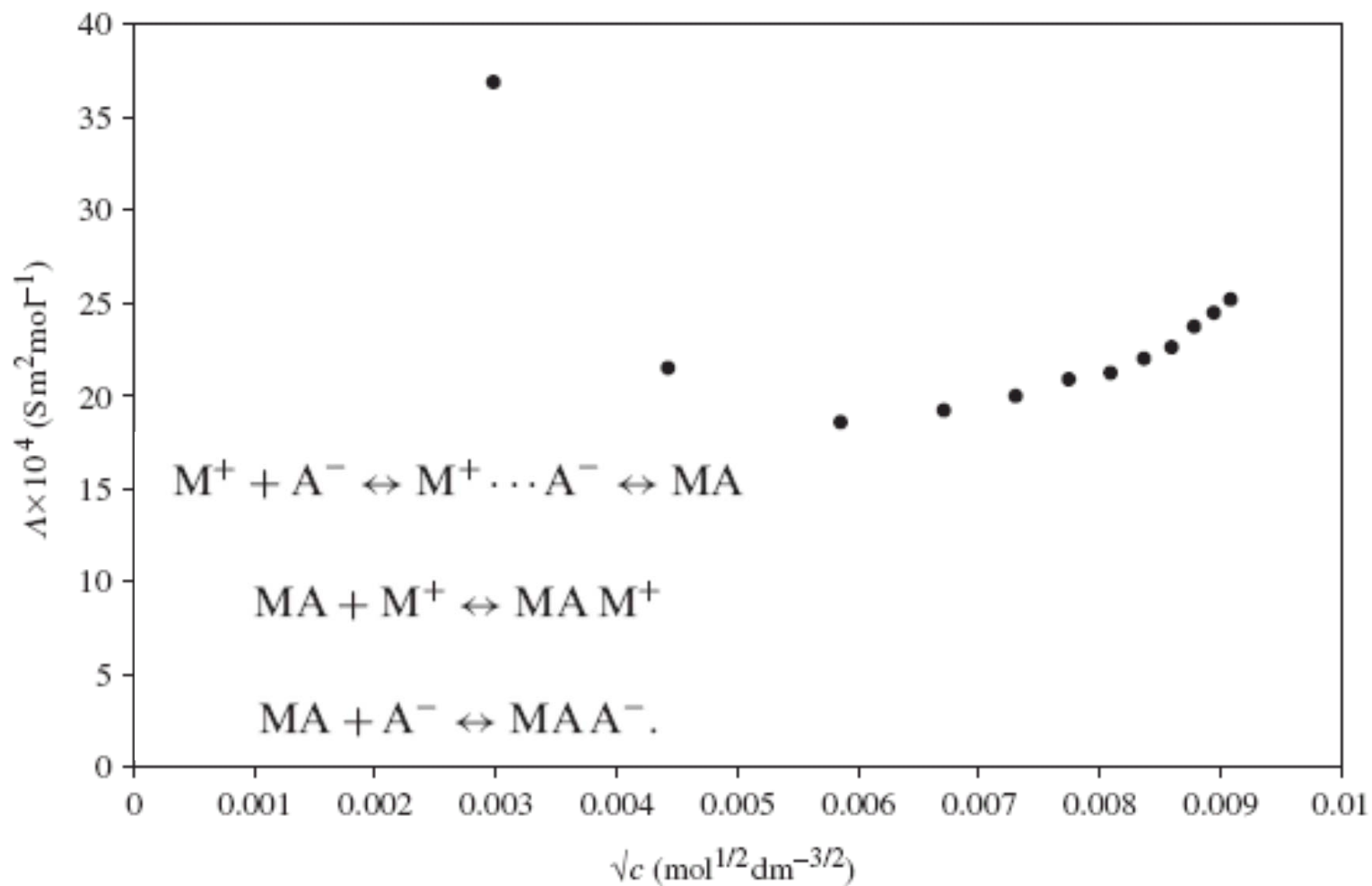
$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Правило Вальдена-Писаржевского

**Diffusion Coefficients of [CrEDTA]⁻
Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP
as Electrolyte and Solvent Viscosities**

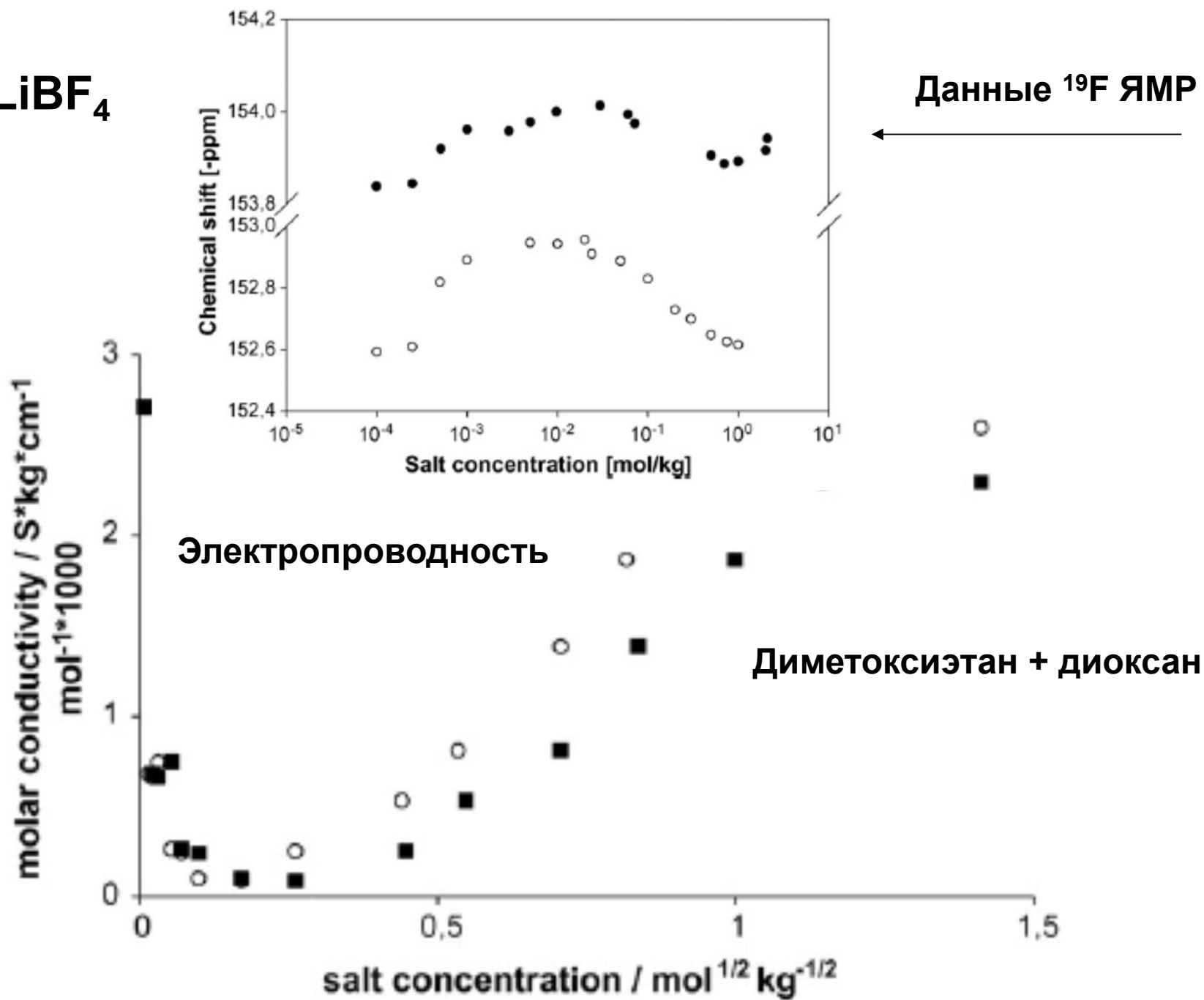
	solvent	$\eta/10^{-3}$ Pa s	$D_0/10^{-6}$ cm ² s ⁻¹
Стоксовские соотношения лучше работают для крупных квазисферических частиц	AN	0.341	11.9 ± 0.4
	DMA	0.88	4.7 ± 0.1
	DMF	0.802	5.5 ± 0.1
	DMSO	1.996	2.8 ± 0.1
	EG	16.9	0.24 ± 0.02
	H ₂ O	0.89	5.1 ± 0.1
	MeOH	0.545	6.8 ± 0.4
	PC	2.513	2.02 ± 0.05
	PN	0.41	10.3 ± 0.2

Ионная ассоциация в неводных средах – рост электропроводности при образовании «тройников»



Λ vs. \sqrt{c} of NaI in pure THF at 298.15 K.

LiBF₄



Как выбирать ионные радиусы для расчетов по Дебаю-Хюккелю-Онзагеру?

- не меньше кристаллографических

- обычно не больше стоксовских

В исследовательской практике – только на основании совместного анализа данных по электропроводности и коэффициентам активности.

В пользовательских расчетах – с проверкой по всем доступным справочным данным для соответствующего электролита.

“**Kielland parameter**” (усредняется по аниону и катиону)

$a(\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-) = 3.0 \text{ \AA}$, $a(\text{ClO}_4^-) = 3.5 \text{ \AA}$, $a(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}, [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}, [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}, \text{BDS}^{2+}) = 4.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Cd}^{2+}, \text{Sr}^{2+}) = 5.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) = 6.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Mg}^{2+}) = 8.0 \text{ \AA}$ and $a(\text{La}^{3+}) = 9.0 \text{ \AA}$.

**J. Kielland, Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions.
J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 1675-1678.**