

# Ион-ионное взаимодействие



**Петер ДЕБАЙ**  
**(Debye)**  
1884-1966



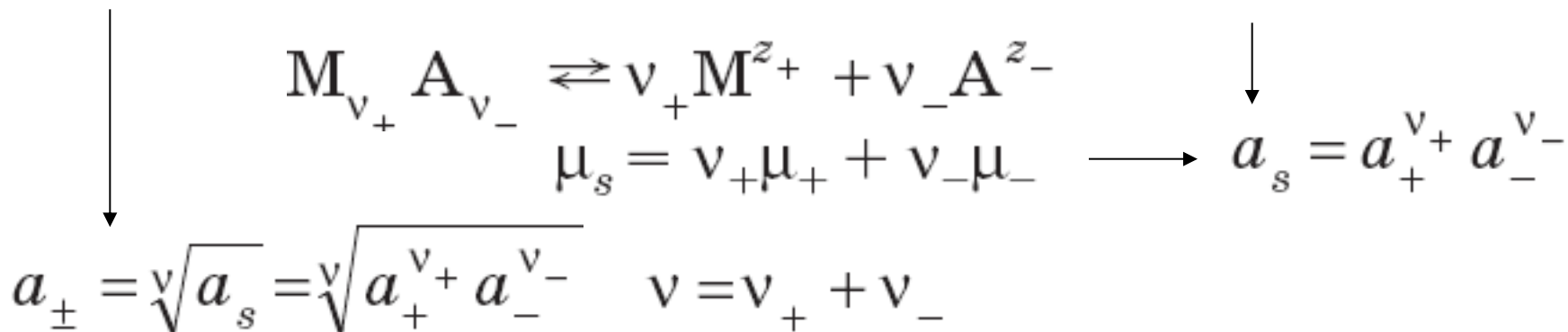
**Эрих ХЮККЕЛЬ**  
**Hückel**  
1896-1980



**Ларс Онзагер**  
**(1903-1976)**

## Активность – «эффективная» концентрация для неидеальной системы

Средняя активность и активность ионного соединения (например, соли)



Три концентрационные шкалы для коэффициентов активности

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

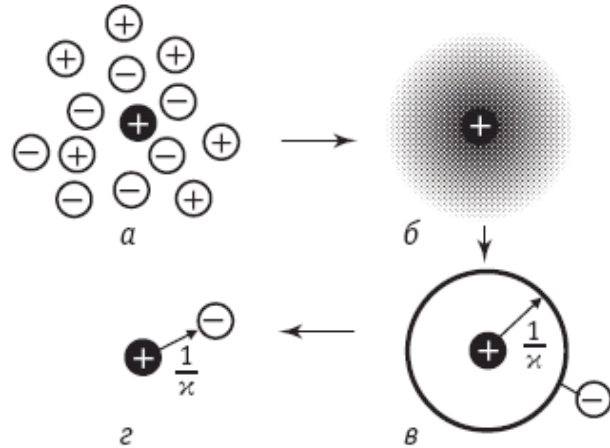
Плотность растворителя

Молярная масса растворителя

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

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

## Ионная атмосфера



Коэффициенты активности  
Растворимость

Потенциал на расстоянии  
 $r$  от центрального иона

объемная  
плотность  
заряда

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

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

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

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

Заряд ионов

Число ионов в  
единице объема  
(локальное)

$$\longrightarrow \varphi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r} \longrightarrow \rho = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 A_1 \kappa^2 e^{-\kappa r}}{r}$$

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

$$4\pi\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = z_i e_0$$

Полный заряд ионной атмосферы

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}$$

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

$$RT \ln f_i^{(N)} = N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}$$

Коэффициент активности отдельного иона

## Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

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

ионная  
сила  
раствора

1 - первое приближение («предельный закон» Дебая-Хюккеля)

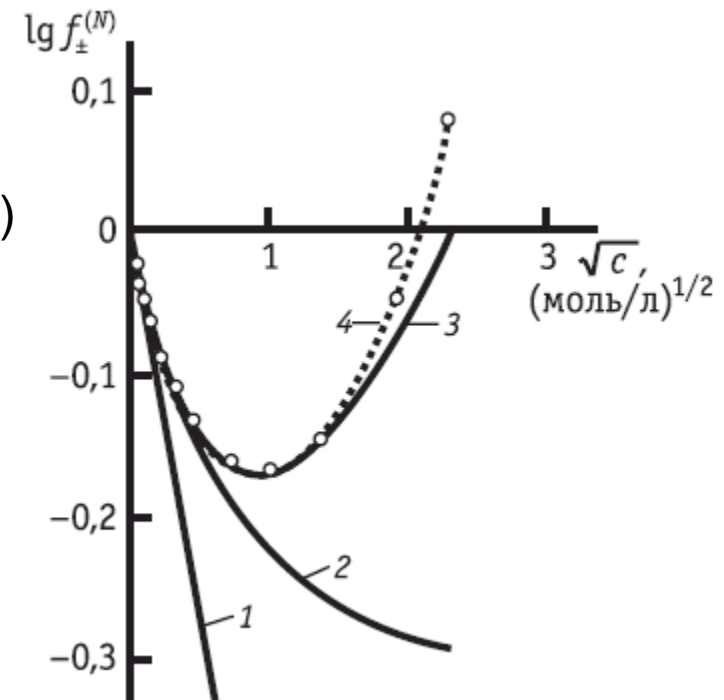
$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}$$

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 5  
- см. в параграфе 3.4

## 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 ( $\gamma_{\pm}$ ) 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  $3\text{Å}$  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).

## Лекция 2 (18.02.2021)

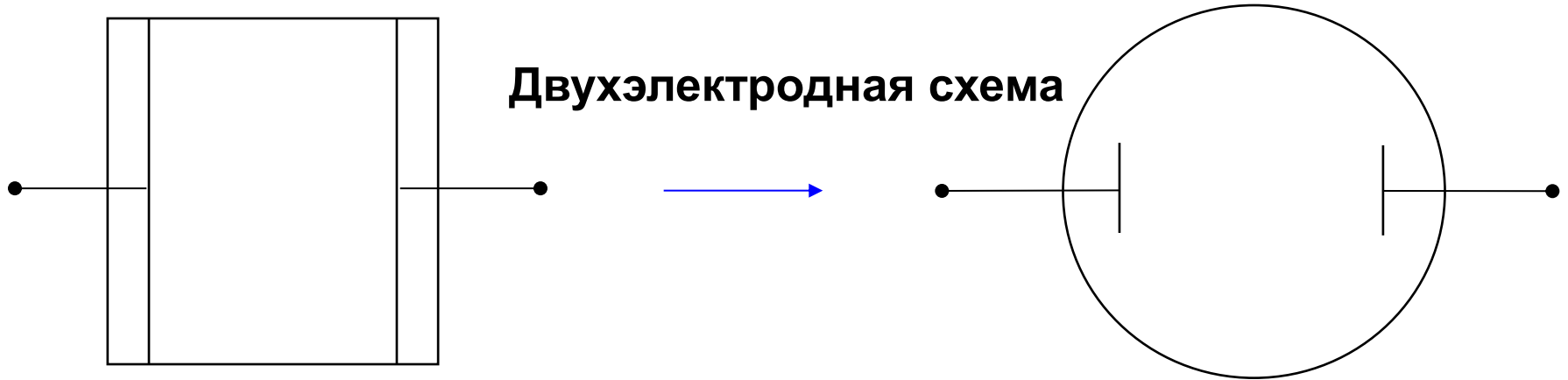
- электропроводность и ее зависимость от концентрации
- ионная атмосфера
  - теория Дебая-Хюккеля-Онзагера
- Стоксовские соотношения
- сольвогидродинамические радиусы
- «особые случаи» транспорта ионов

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

Вопросы по e-mail: [tsir@elch.chem.msu.ru](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru)



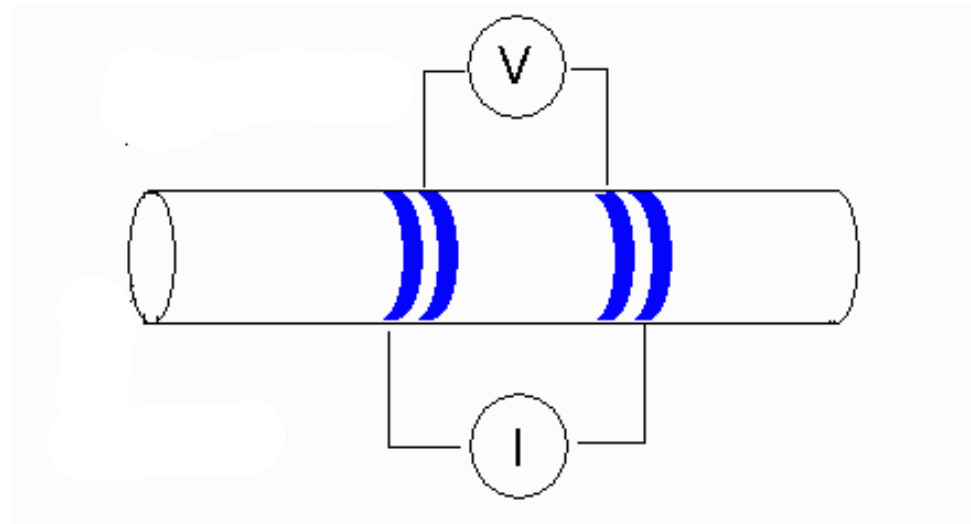
# Ячейки для измерения электропроводности ( $1/R$ )



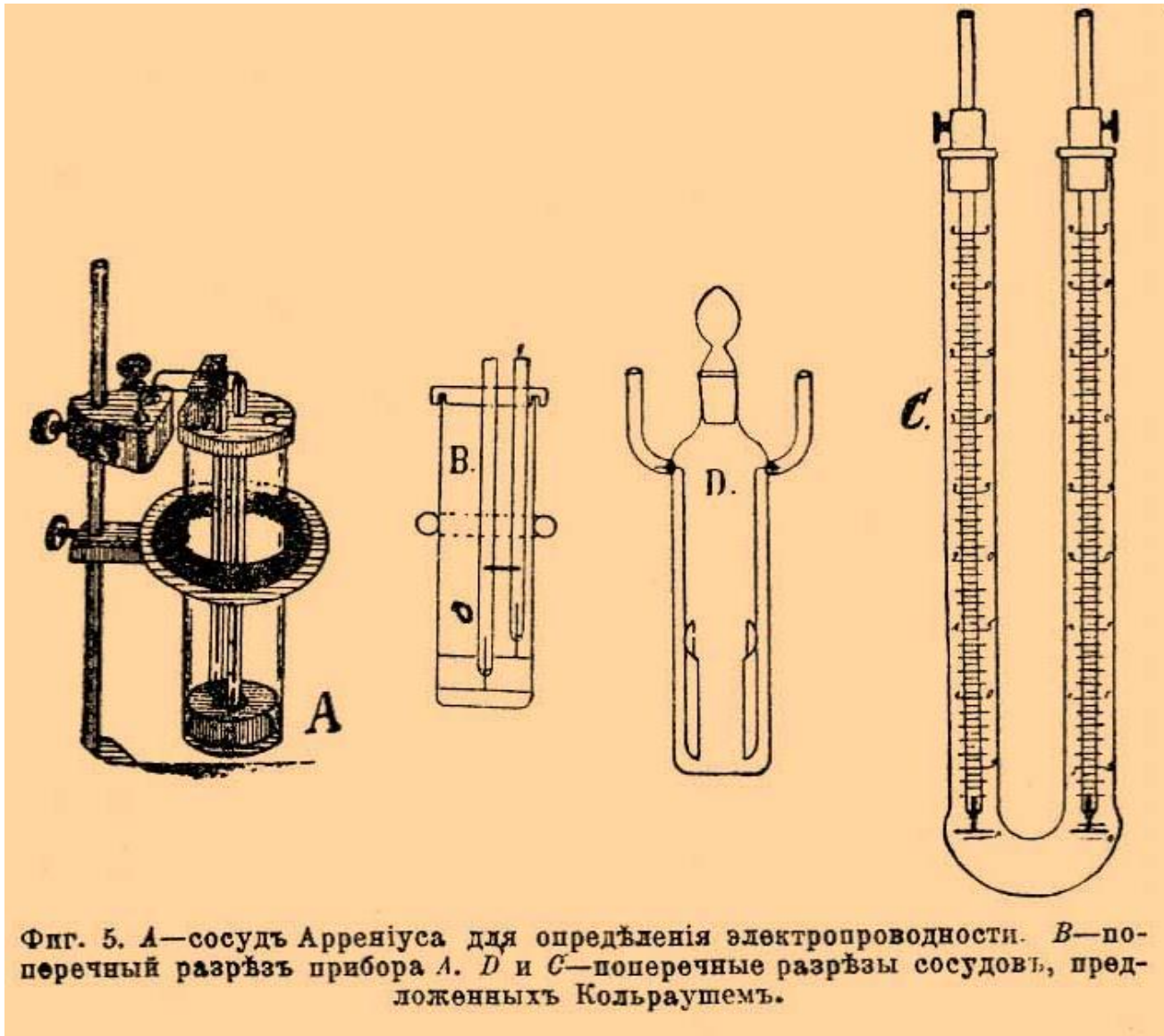
## Четырехэлектродная схема

$$R = V/I$$

(закон Ома)

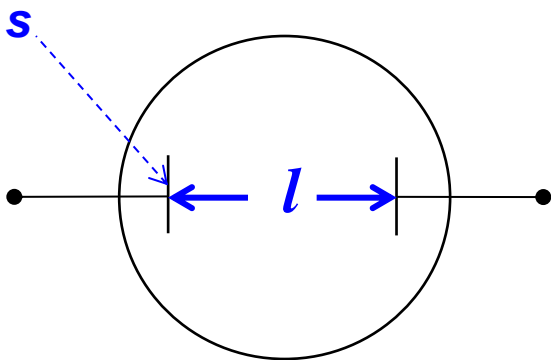


# Ранние конструкции ячеек



# Электропроводность

4.3



Удельная электропроводность

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

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



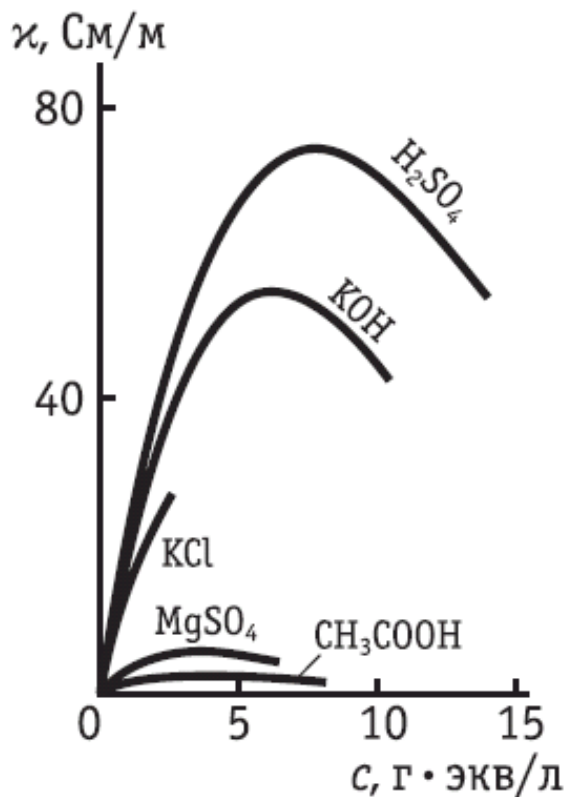
$$\kappa = \frac{l}{sR}$$



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

Эквивалентная электропроводность

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

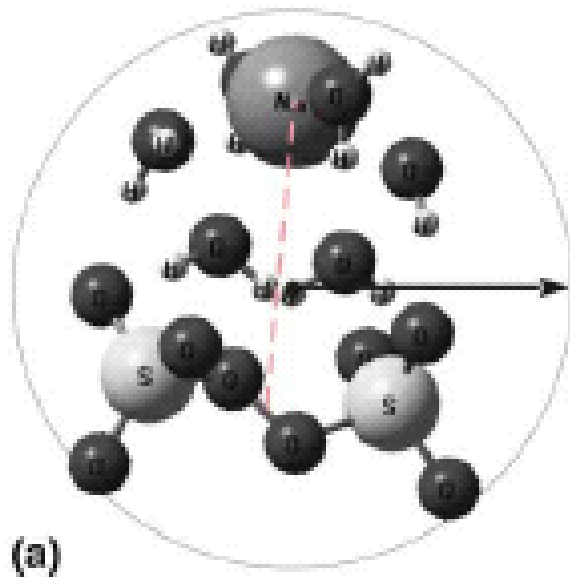
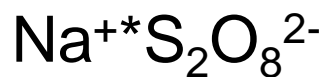


$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}$$

**Закон Кольрауша**

Снижение  $\Lambda$  с ростом  $c$  – следствие ион-ионных взаимодействий

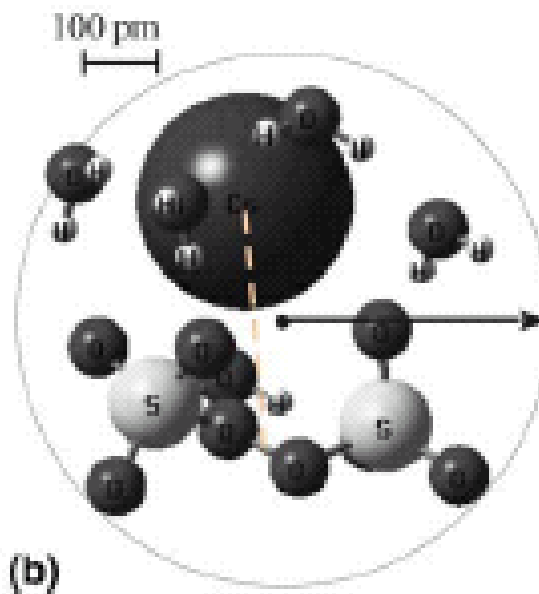
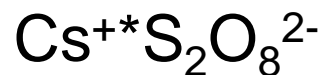
# Ионная ассоциация – «предельный» случай ион-ионного взаимодействия



(a)

Сольватно-разделенная пара

(внешнесферная ассоциация –  
-только электростатические  
взаимодействия)

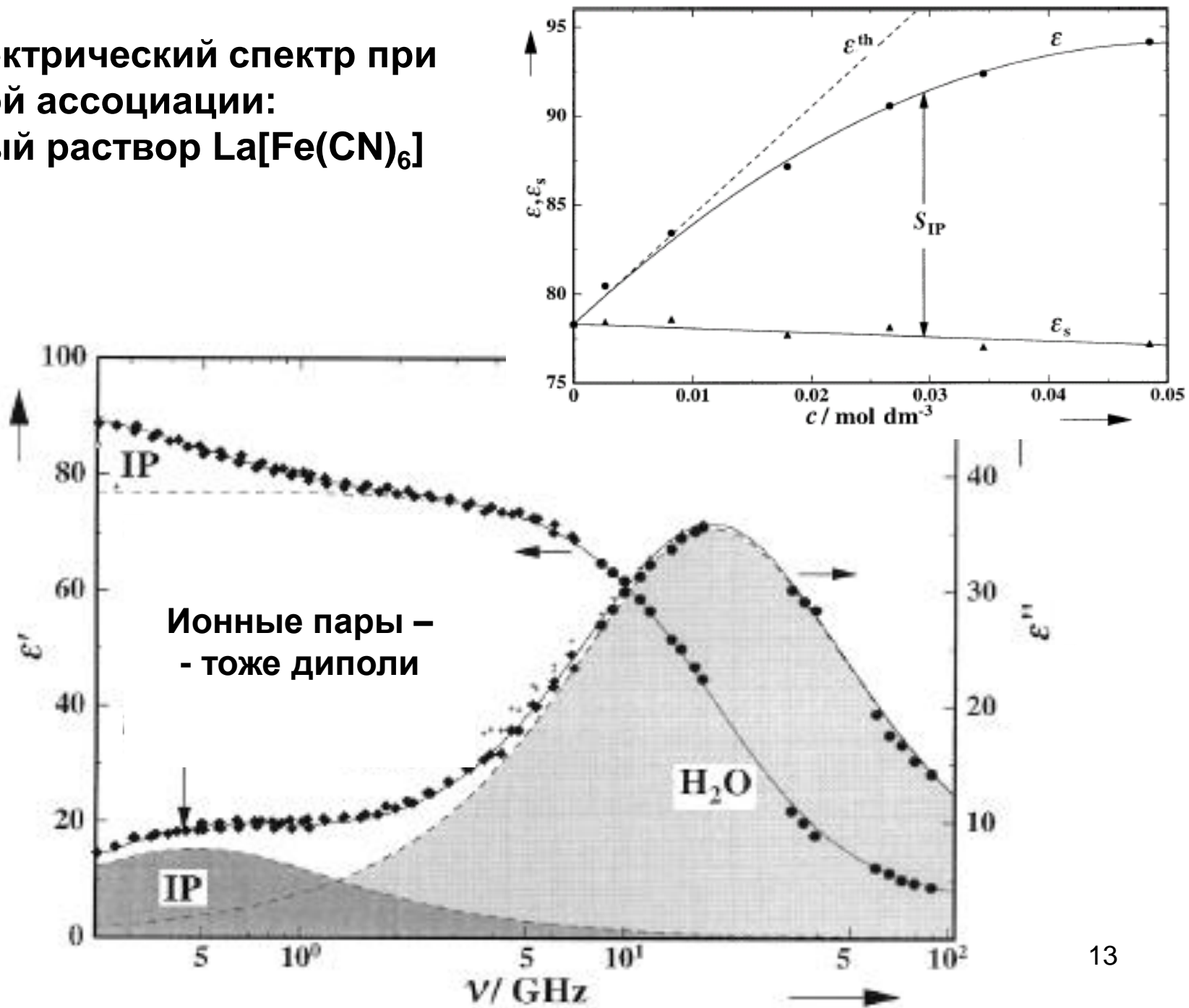


(b)

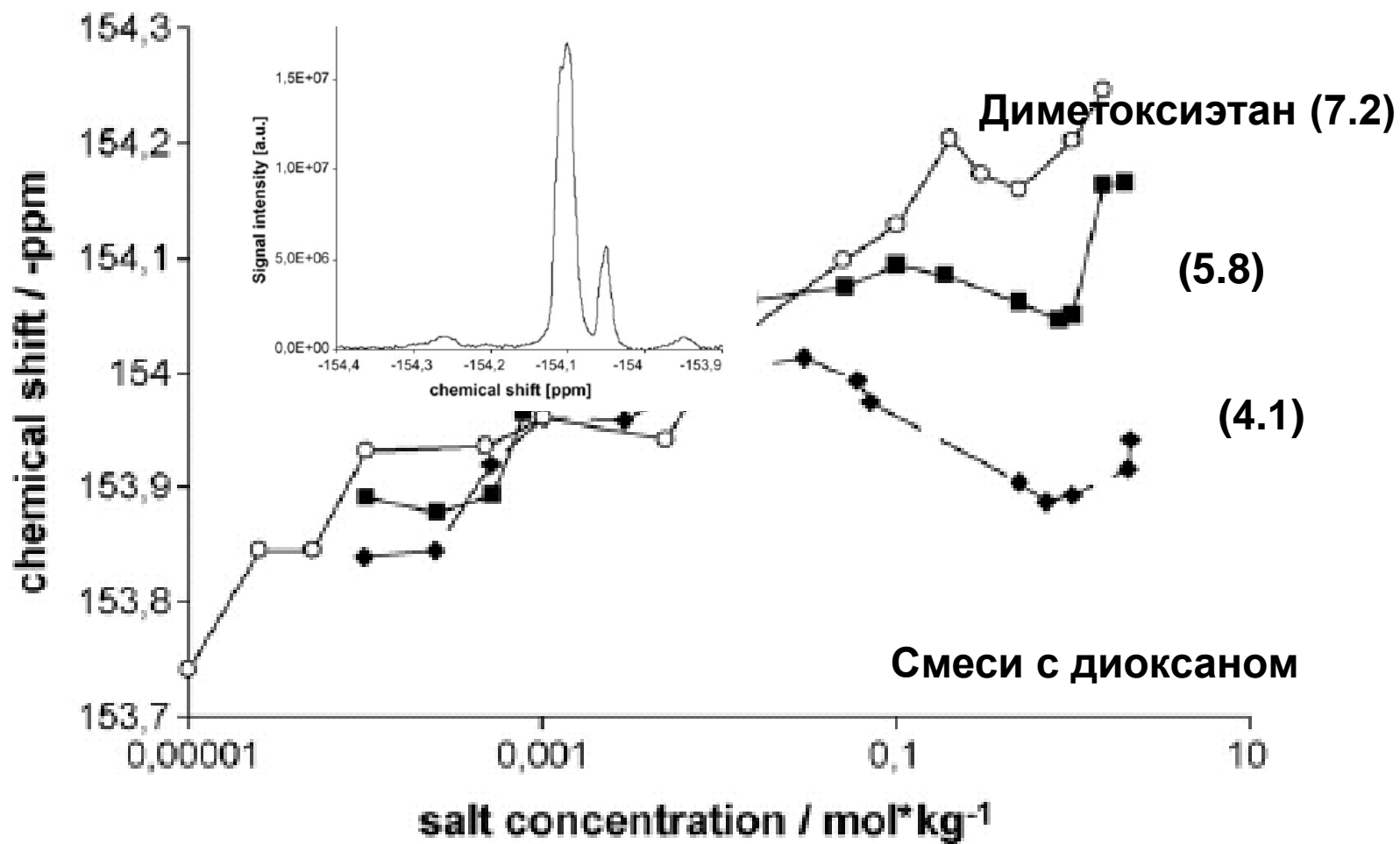
Сольватно-неразделенная пара

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

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



# Неорганический ЯМР как метод изучения ионной ассоциации



**LiBF<sub>4</sub>**

Compound	Infinite dilution	Concentration (mol/L)						
		0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
	$\Lambda^\circ$				$\Lambda$			
KOH	271.5	—	234	230	228	—	219	213

Mean Activity Coefficient at 25°C

m/mol kg<sup>-1</sup>      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

?

??

Только ли ионная ассоциация приводит к появлению «неактивных» частиц (молекул), как полагал Аррениус?

«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

$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$  Электропроводность раствора определяется подвижностями каждого из ионов

## Электрофоретический эффект

L. Onsager

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  $\longrightarrow$

Ослабление поля  $X - \Delta X$

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

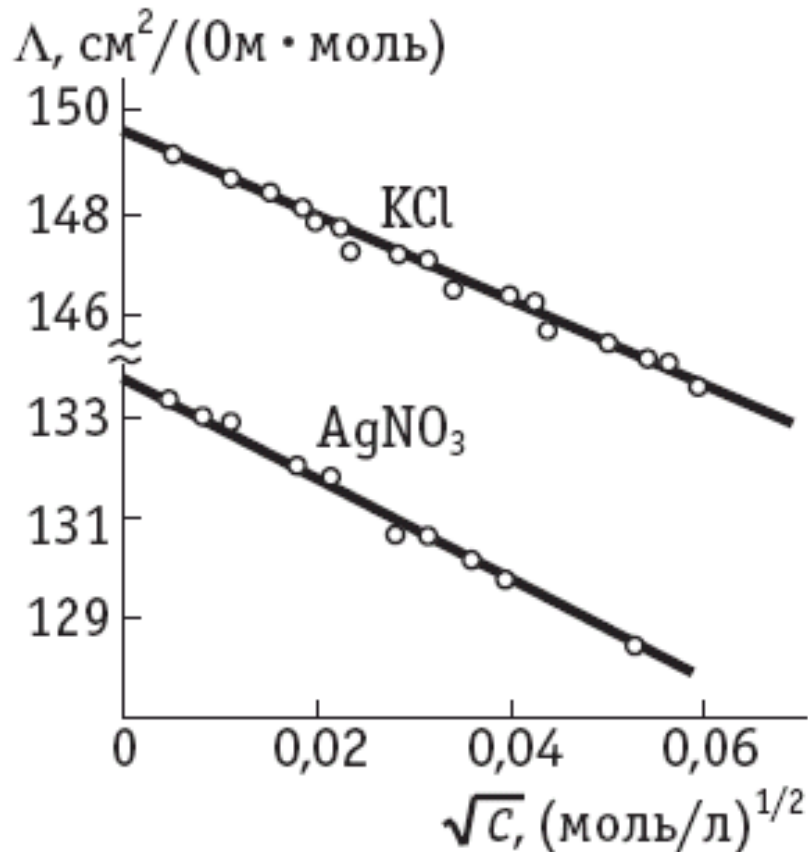


## Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера (1,1-электролит)

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

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  $\omega$ ;  $\tau$  – время релаксации ионной атмосферы)

## Ионные электропроводности (подвижности)

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

предельные электропроводности

Сильные электролиты:

$$\lambda_+ = Fu_+$$

$$\lambda_- = Fu_-$$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

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

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

электрические подвижности

коэффициенты диффузии:

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

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

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 18

## Нарушения правила Вальдена – полезная информация

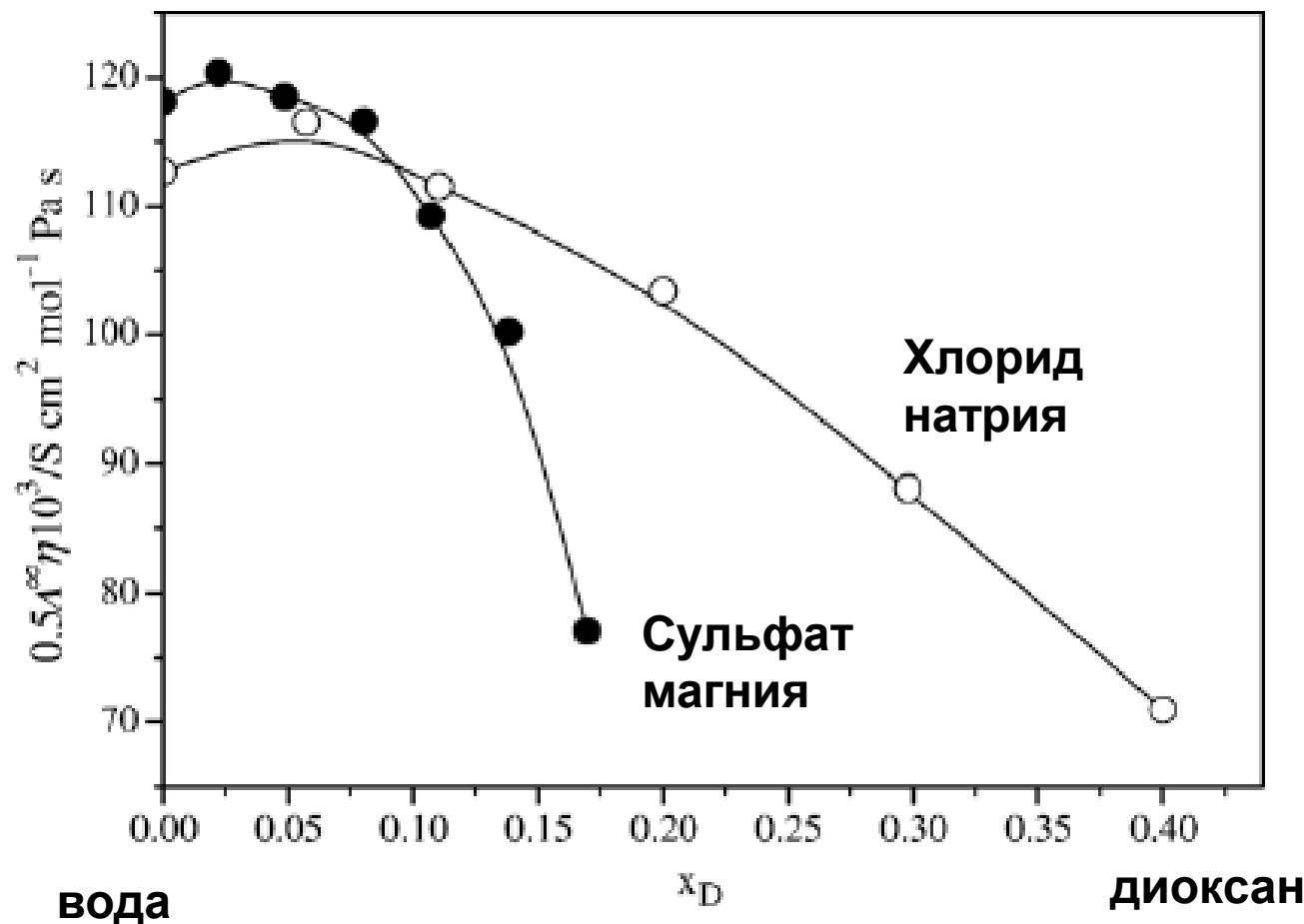


Fig. 4. Walden product,  $L^{\infty} \cdot \eta$ , for  $\text{MgSO}_4$  (●) and  $\text{NaCl}$  (○) [18] as a function of solvent composition at 298.15 K.

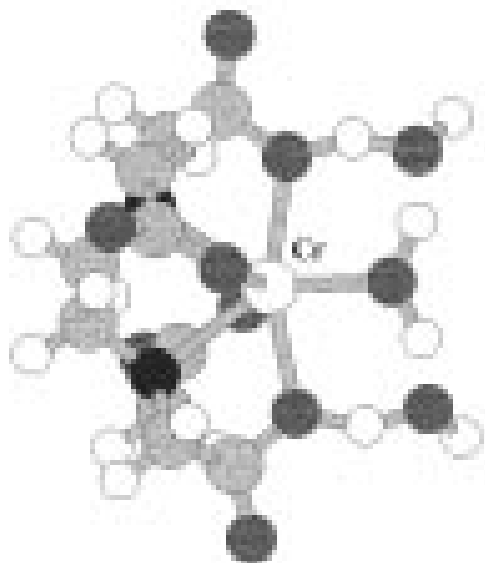
«Прыжковый» транспорт – **нельзя** считать радиус по Стоксу!

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 <sup>+</sup>	225	315	349,8	441,4	630
OH <sup>-</sup>	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 <sup>+</sup>	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na <sup>+</sup>	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K <sup>+</sup>	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb <sup>+</sup>	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs <sup>+</sup>	44,0	67,0	77,3	107,5	—

**Стоксовский радиус увеличивается!**

**Кристаллографический радиус увеличивается!**



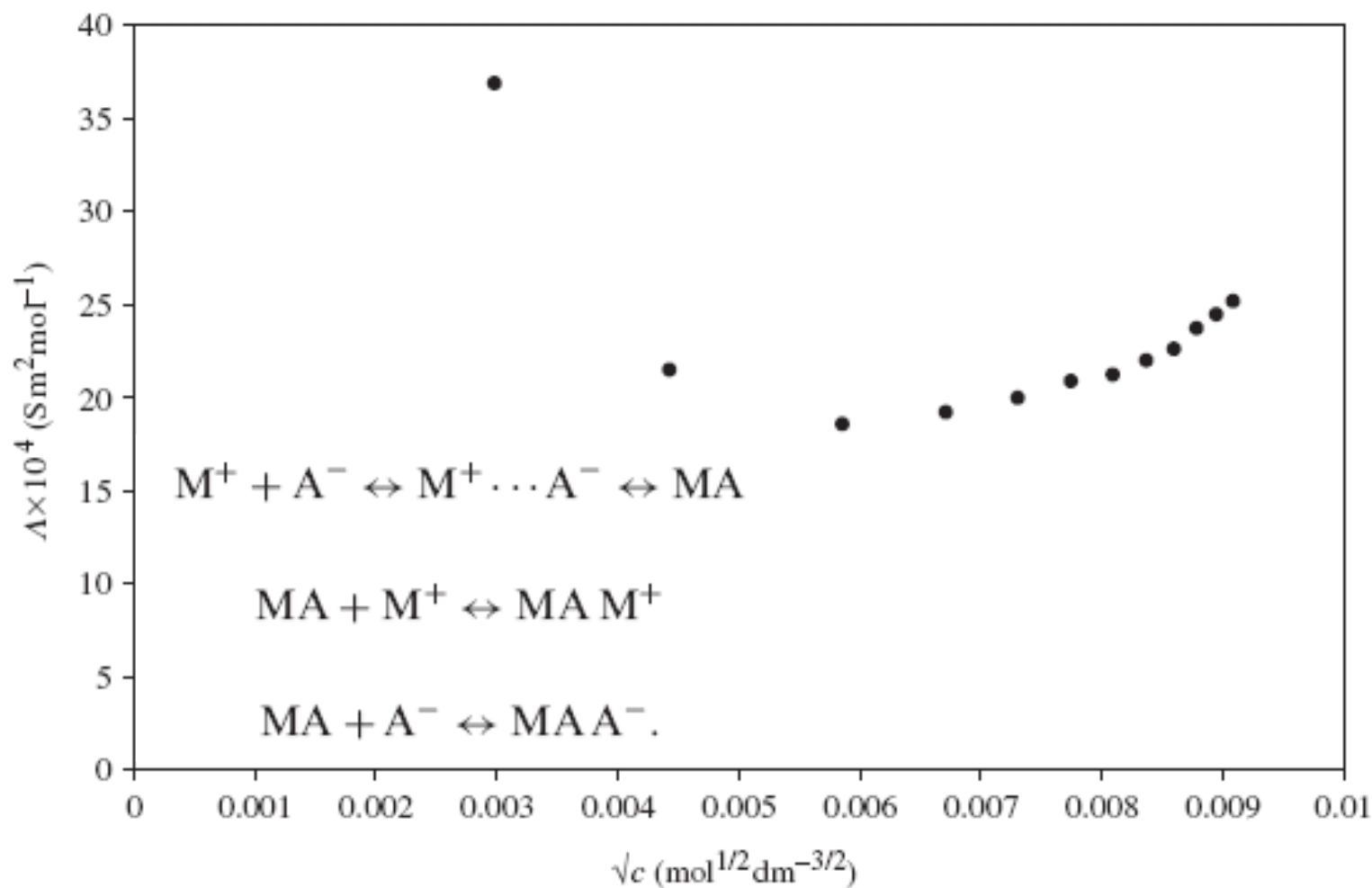
$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Правило Вальдена-Писаржевского

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

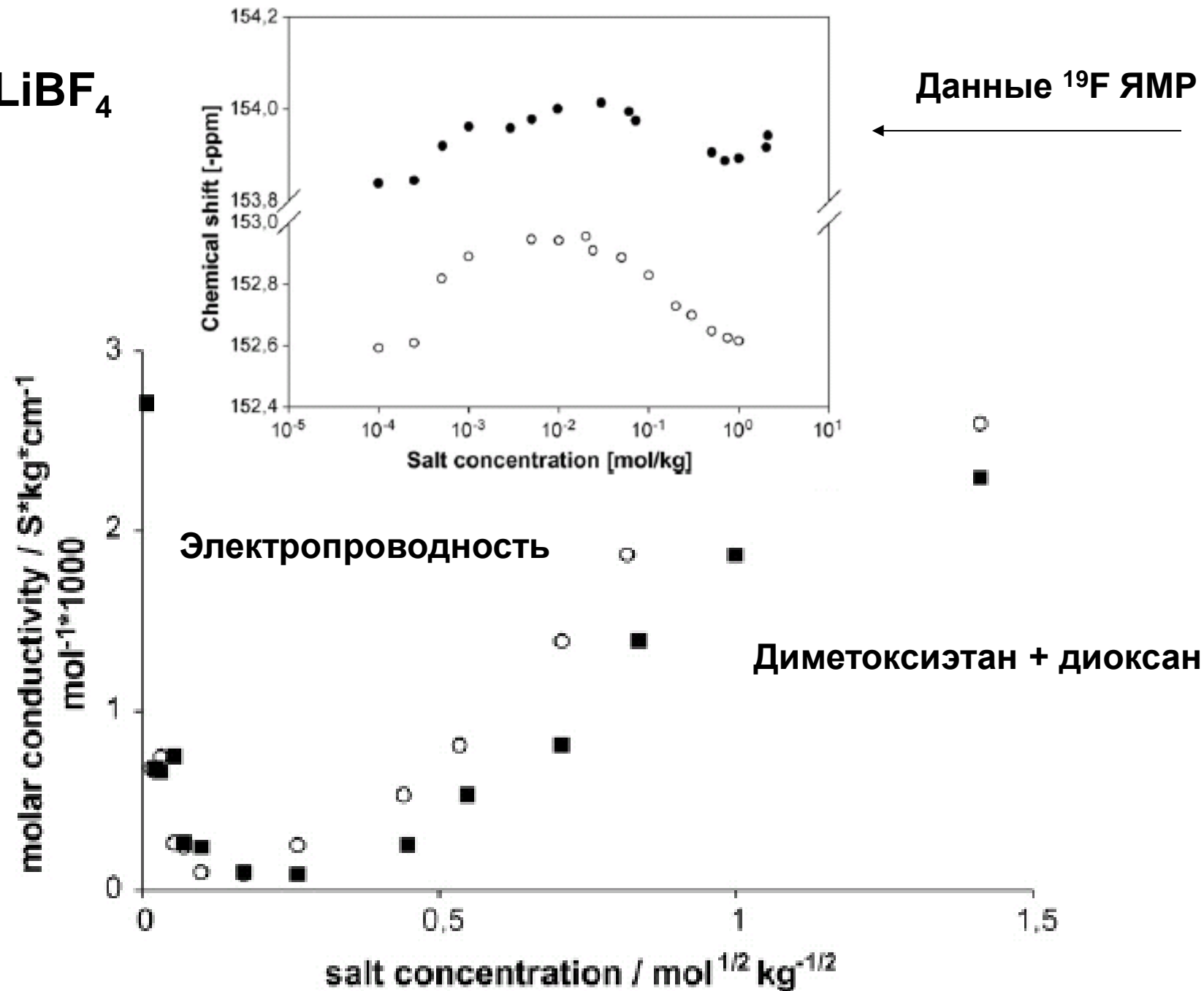
	solvent	$\eta^a/10^{-3} \text{ Pa s}$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Стоксовские соотношения лучше работают для крупных квазисферических частиц	AN	0.341	$11.9 \pm 0.4$
	DMA	0.88	$4.7 \pm 0.1$
	DMF	0.802	$5.5 \pm 0.1$
	DMSO	1.996	$2.8 \pm 0.1$
	EG	16.9	$0.24 \pm 0.02$
	H <sub>2</sub> O	0.89	$5.1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

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



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

**LiBF<sub>4</sub>**



## 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.**