Ион-ионное взаимодействие

Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966

Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980

Ларс Онзагер
(1903-1976)

3.1 **Активность – «эффективная» концентрация для неидеальной системы**

Средняя активность и активность ионного соединения (например, соли)

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-}$$

$$\mu_s = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \longrightarrow a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}} \qquad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Три концентрационные шкалы для <u>коэффициентов активности</u>

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

Плотность растворителя

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

Молярная масса растворителя

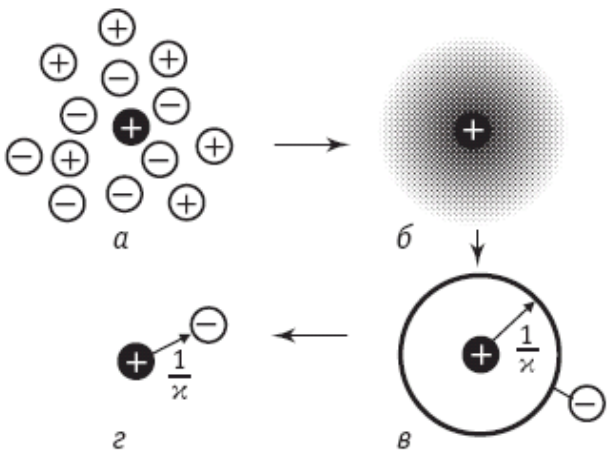
$$f_\pm^{(N)} = \gamma_\pm (1 + 0{,}001\nu M_0 m)$$

3.2 – 3.4

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Коэффициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии *r* от центрального иона

объемная плотность заряда

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

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

Расстояния между ионами много больше расстояния их максимального сближения

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

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

Заряд ионов

Число ионов в единице объема (локальное)

$$\varkappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\sum(n_{i0} z_i^2)}.$$

Обратная дебаевская длина

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

$$\uparrow$$

0

$$(r \to \infty)\ \varphi \to 0$$

$$\downarrow$$

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

Полный заряд ионной атмосферы

$$\downarrow$$

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

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

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

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

Коэффициент активности <u>отдельного иона</u>

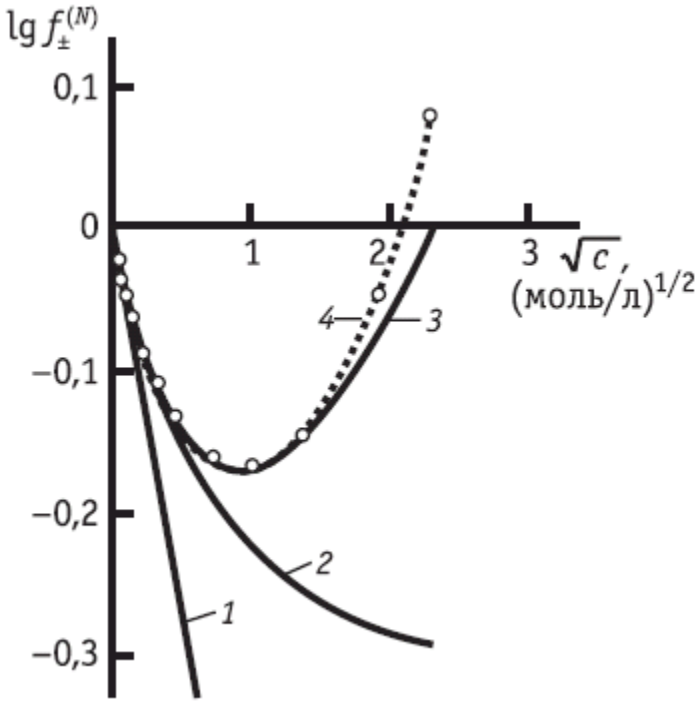
Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{3/2}}\sqrt{\sum(n_{i0}z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{3/2}}\sqrt{2\cdot 10^3 N_A J}$$

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)

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

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 - 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

Güntelberg [7] suggested the simpler form

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

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:

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

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

о различных эмпирических и полуэмпрических подходах - в параграфе 3.7

[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

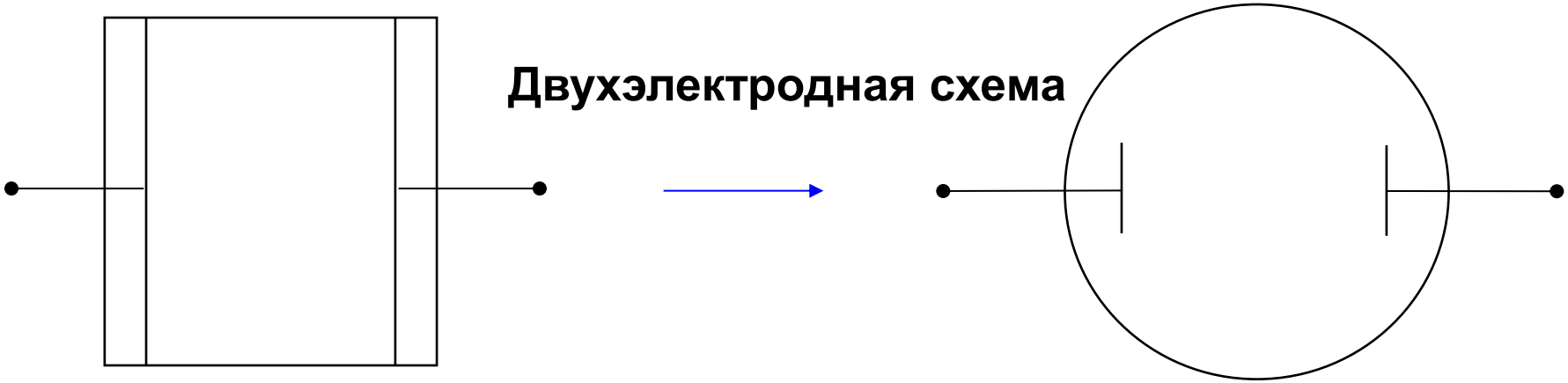
- сольвогидродинамические радиусы

- «особые случаи» транспорта ионов

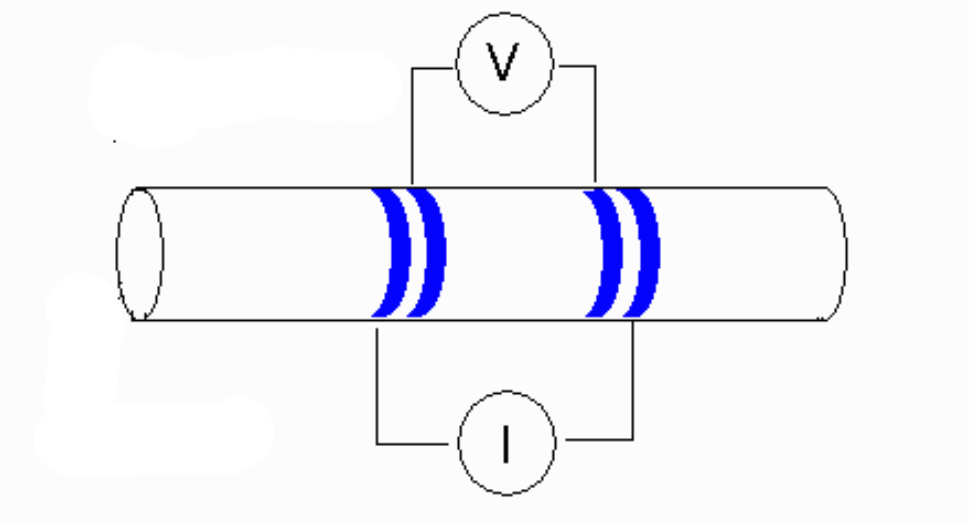
http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/

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

Ячейки для измерения электропроводности (1/*R*)

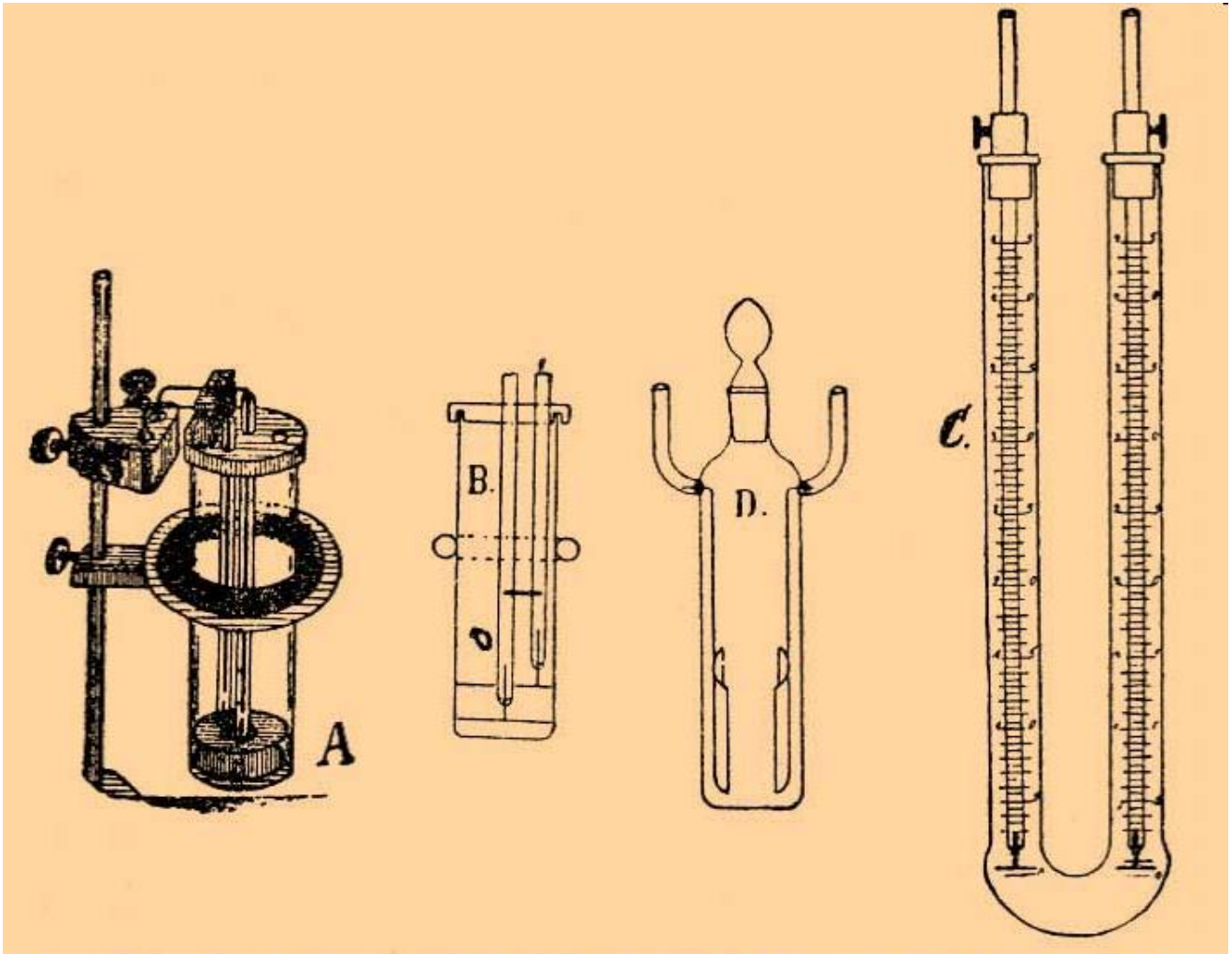


Четырехэлектродная схема



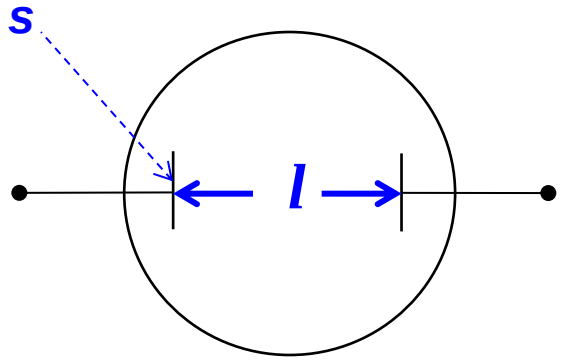
R = V/I
(закон Ома)

Ранние конструкции ячеек



Фиг. 5. *A*—сосудъ Арреніуса для опредѣленія электропроводности. *B*—поперечный разрѣзъ прибора *A*. *D* и *C*—поперечные разрѣзы сосудовъ, предложенныхъ Кольраушемъ.

Электропроводность



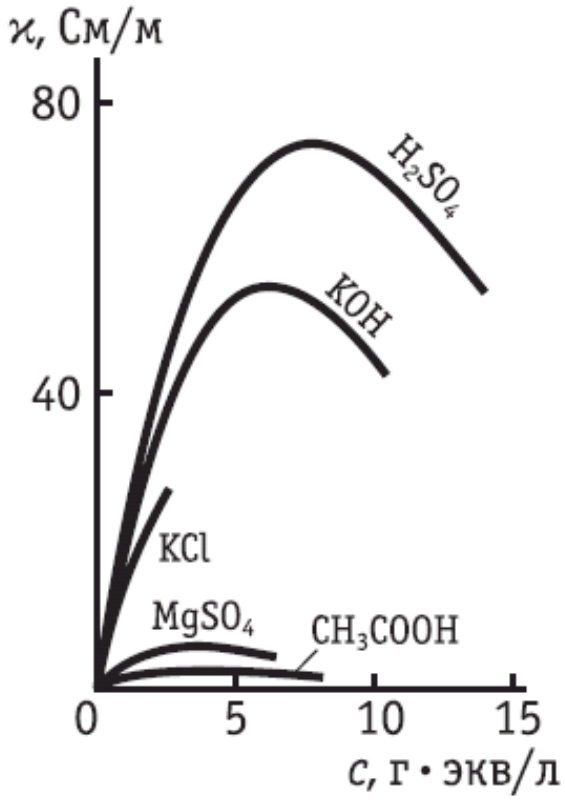
Удельная электропроводность

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

$$R = \frac{\rho l}{s} \Longrightarrow \varkappa = \frac{l}{sR} \Longrightarrow \Lambda = \frac{\varkappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\varkappa}{|z_-| \nu_- c}$$

Эквивалентная электропроводность

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



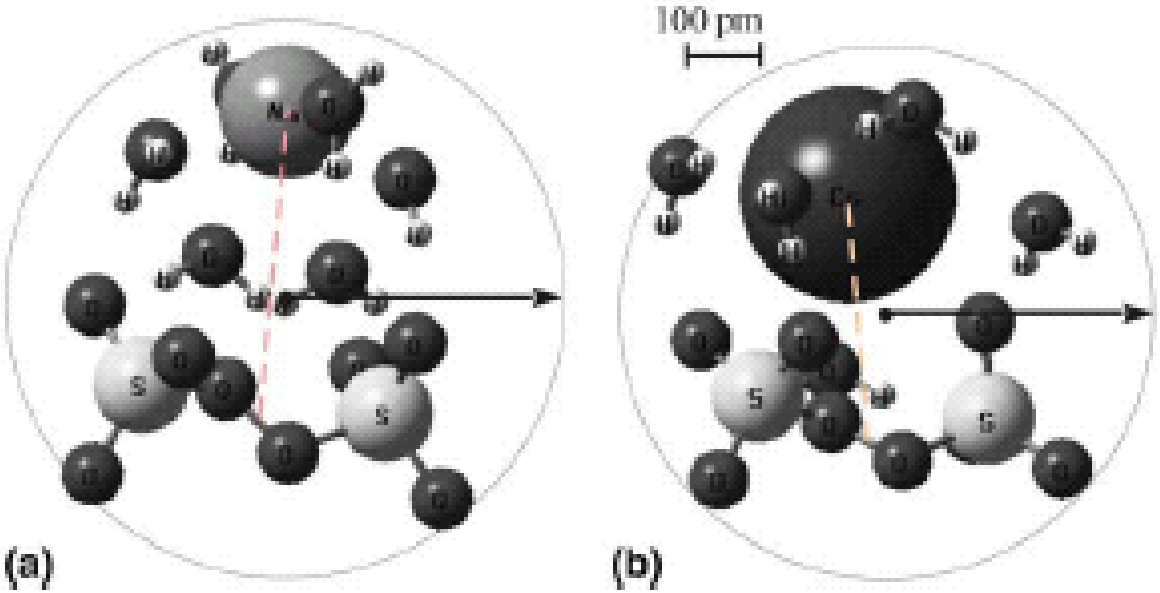
$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const}\sqrt{c}$$

Закон Кольрауша

Снижение Λ с ростом c – следствие ион-ионных взаимодействий

Ионная ассоциация –
«предельный» случай ион-ионного взаимодействия

$Na^{+}{*}S_2O_8^{2-}$ $Cs^{+}{*}S_2O_8^{2-}$



Сольватно-разделенная пара

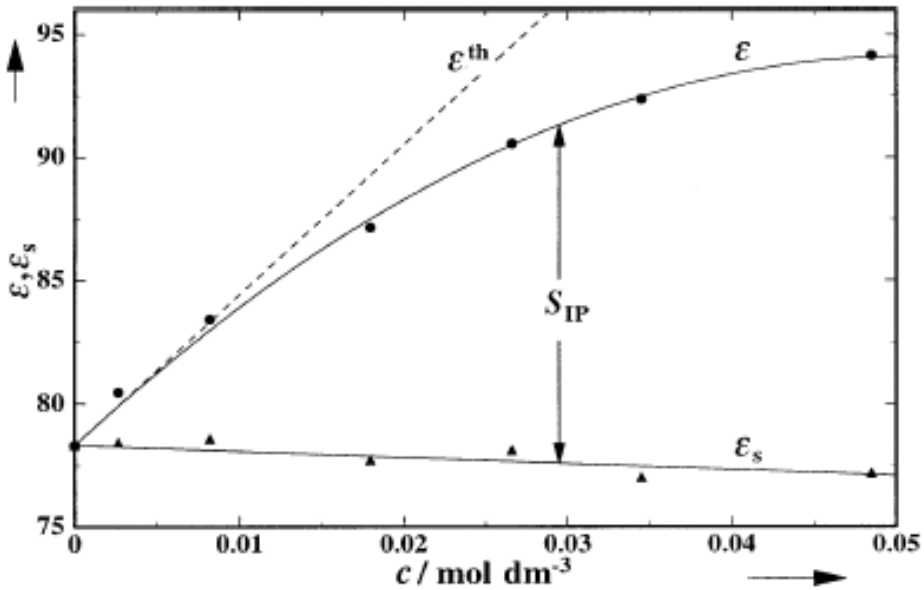
(внешнесферная ассоциация –
-только электростатические
взаимодействия)

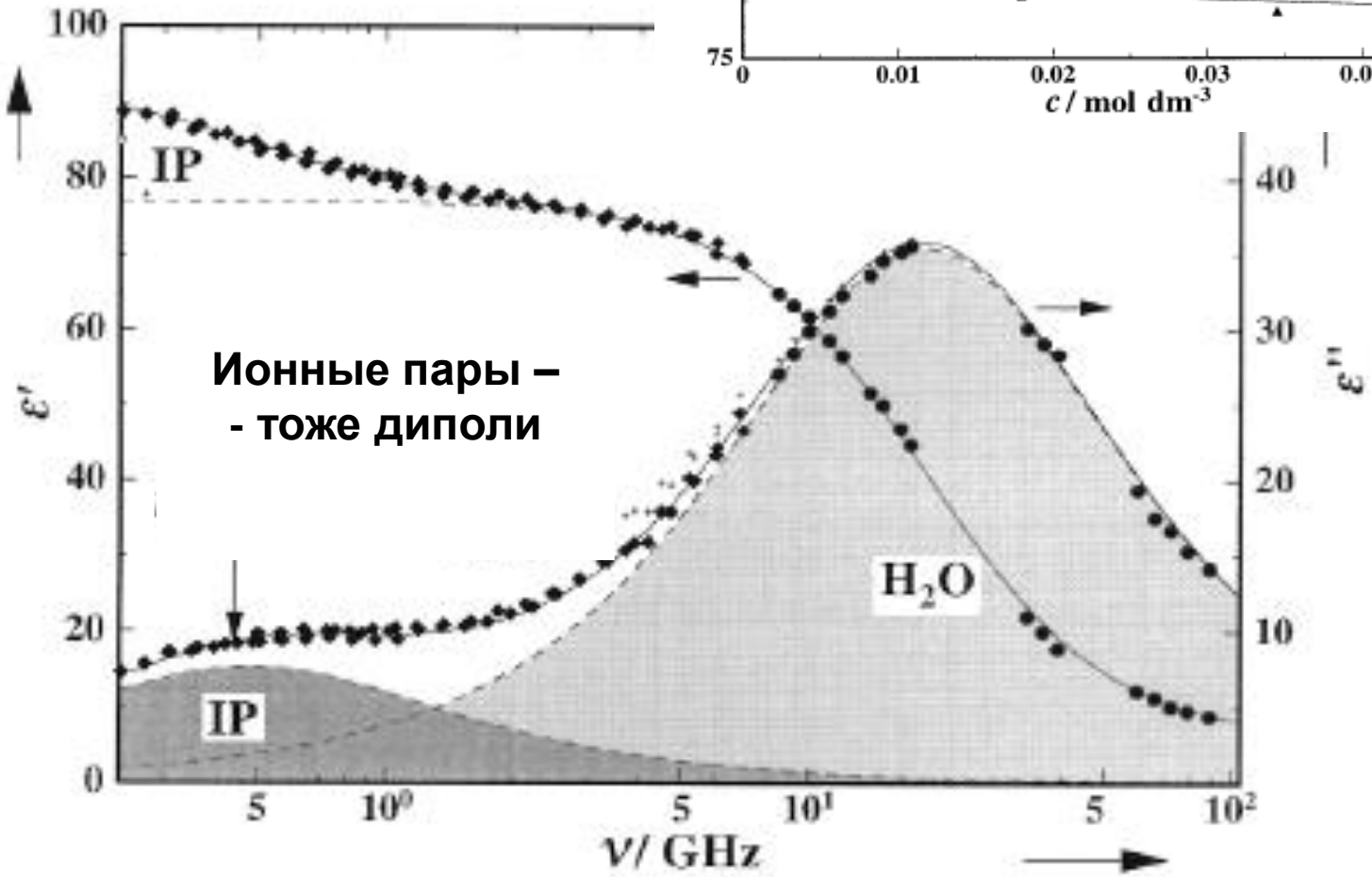
Сольватно-<u>не</u>разделенная пара

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

3.6: *здесь можно посмотреть соотношения для констант ионной ассоциации*

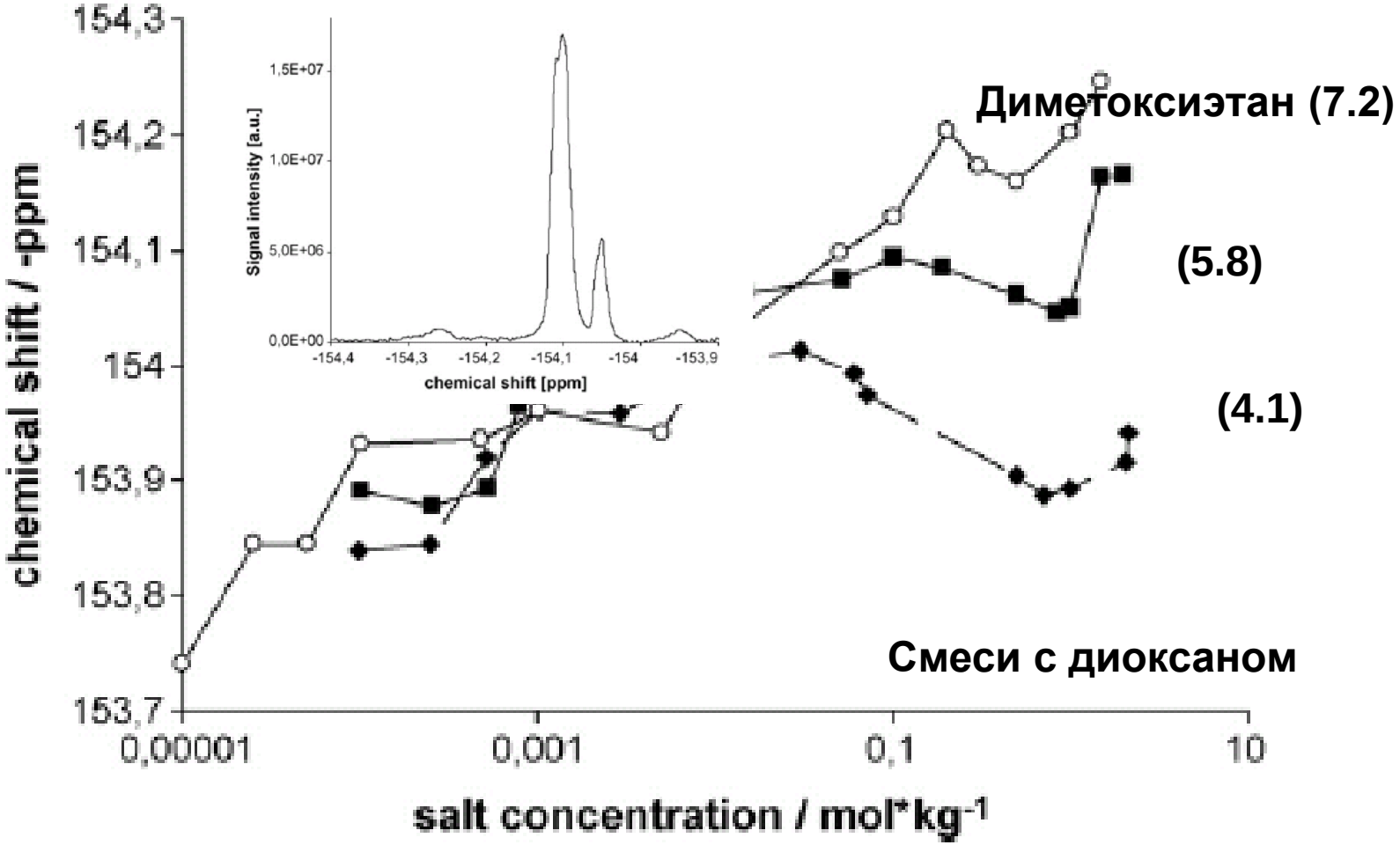
Диэлектрический спектр при ионной ассоциации: водный раствор $La[Fe(CN)_6]$





Ионные пары –
- тоже диполи

Неорганический ЯМР как метод изучения ионной ассоциации



$LiBF_4$

Electrochimica Acta 53 (2007) 1527–1534

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/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

?

??

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

4.5, 4.6

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$

Электропроводность раствора определяется подвижностями каждого из ионов

L. Onsager

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

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

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

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

<u>Поправка на подвижность ионной атмосферы:</u>

$$\Delta\lambda_o = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \varkappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^3 N_A}{6\pi\eta}\left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\varepsilon_0 \varepsilon k T}\right)^{1/2}\sqrt{c} = |z_i| b_o \sqrt{c}$$

электропроводность ионной атмосферы с радиусом $1/\varkappa$ **=** снижение электропроводности центрального иона из-за торможения ионной атмосферой

Релаксационный эффект

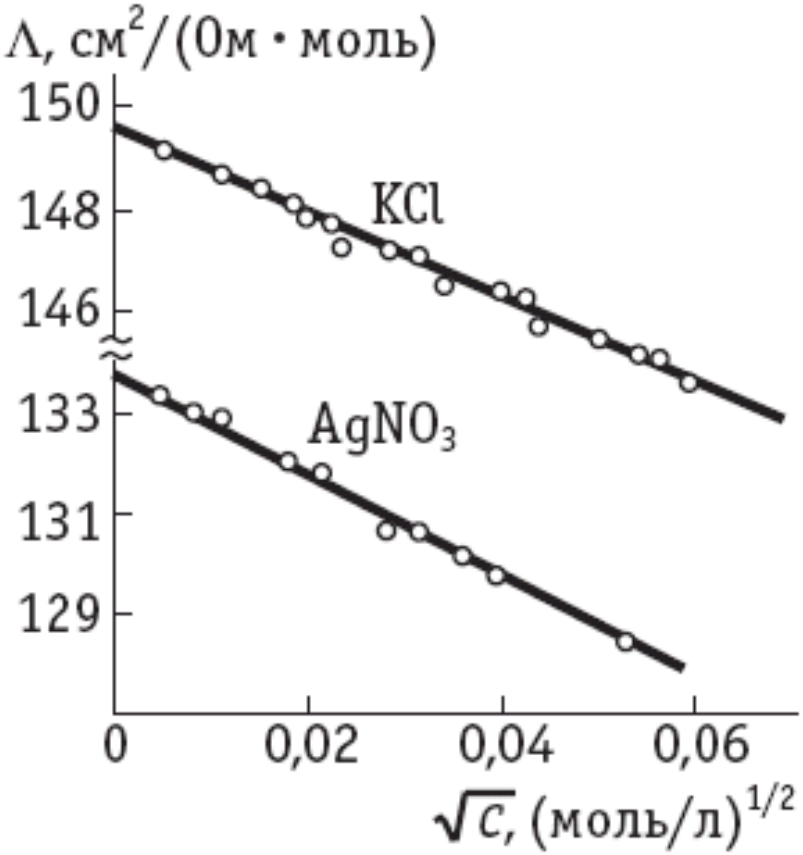
Смещение центра ионной атмосферы → Ослабление поля $X - \Delta X$ →

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

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

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_э + b_р\Lambda^0)\sqrt{c}$$

Электрофоретический эффект Релаксационный эффект



<u>Интерпретация эффекта Вина</u>

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

<u>и эффекта Дебая-Фалькенгагена</u>

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

(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)

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

предельные электропроводности

Сильные электролиты:

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

$$\lambda_+ = Fu_+$$

$$\lambda_- = Fu_-$$

электрические подвижности

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

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

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

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

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \longrightarrow \lambda_i^0\eta = \text{const} = \frac{ze_0F}{6\pi r_i}$$

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского

Нарушения правила Вальдена – полезная информация

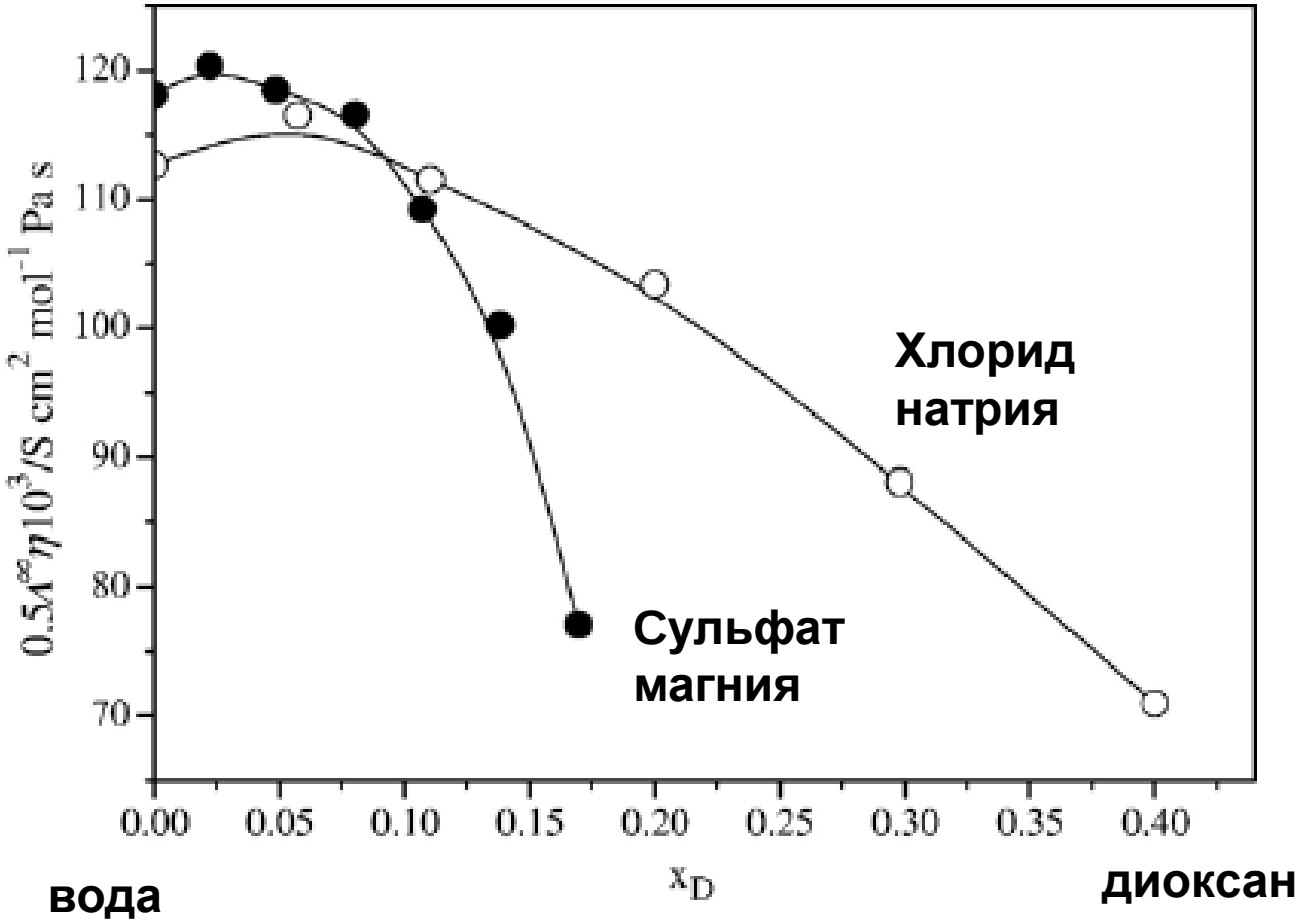


Fig. 4. Walden product, $\Lambda^{\infty} \cdot \eta$, for $MgSO_4$ (●) and NACl (○) [18] as a function of solvent composition at 298.15 K.

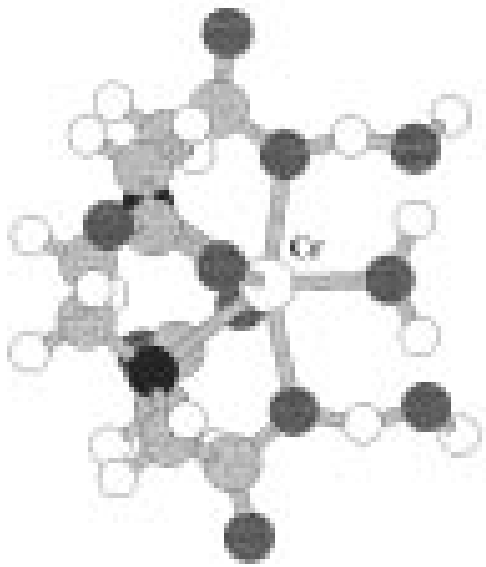
«Прыжковый» транспорт – нельзя считать радиус по Стоксу!

Ион	λ_i^0, см^2/(Ом · г · 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	λ_i^0, см^2/(Ом · г · 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!



$$\lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{z e_0 F}{6\pi r_i}$$

Правило Вальдена-Писаржевского

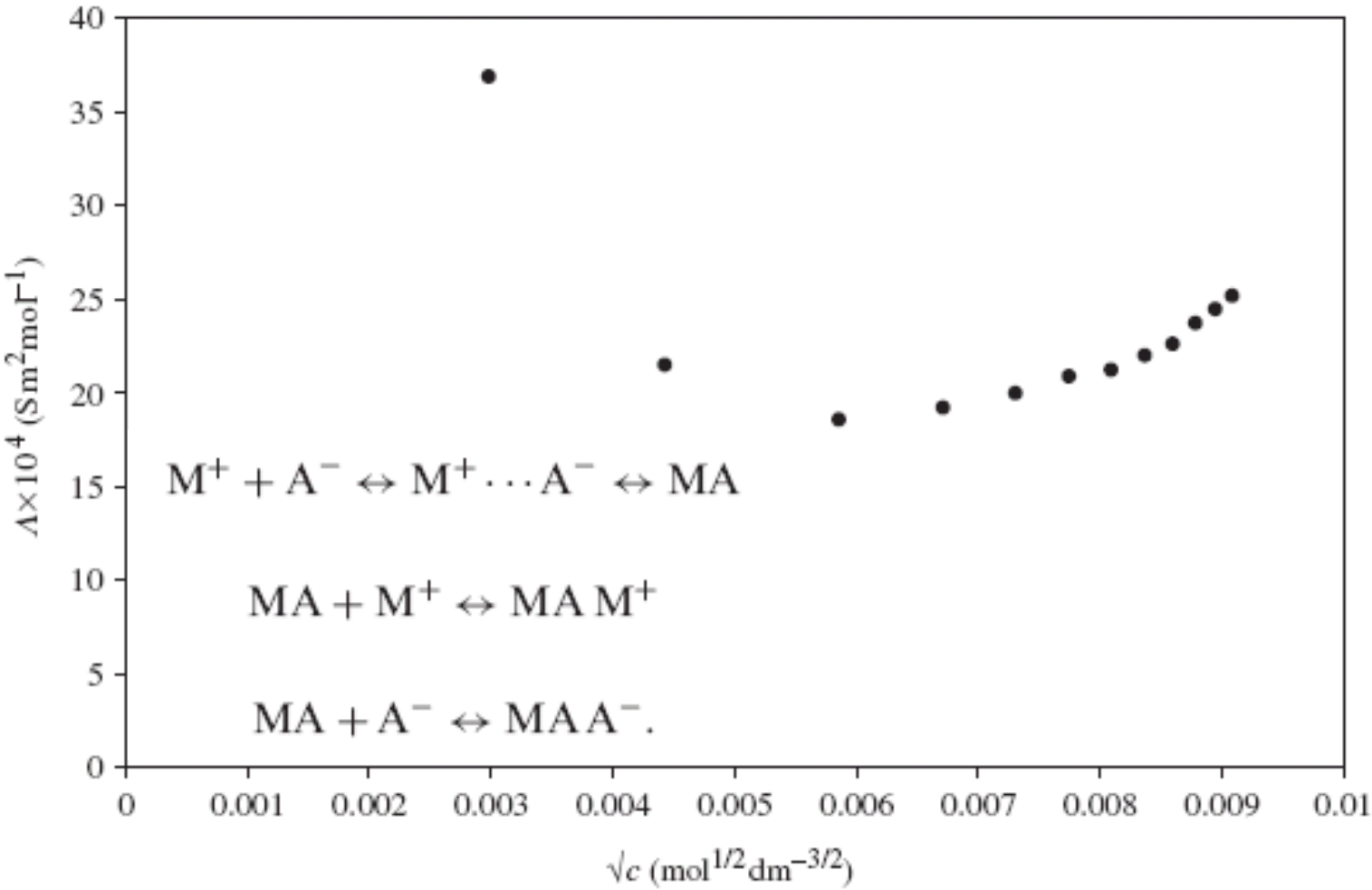
Diffusion Coefficients of [CrEDTA]$^-$ Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP as Electrolyte and Solvent Viscosities

solvent	$\eta^a/10^{-3}$ Pa s	$D_0/10^{-6}$ cm^2 s^{-1}
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_2O	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

Стоксовские соотношения лучше работают для крупных квазисферических частиц

J. Phys. Chem. 99 (1995) 1311

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

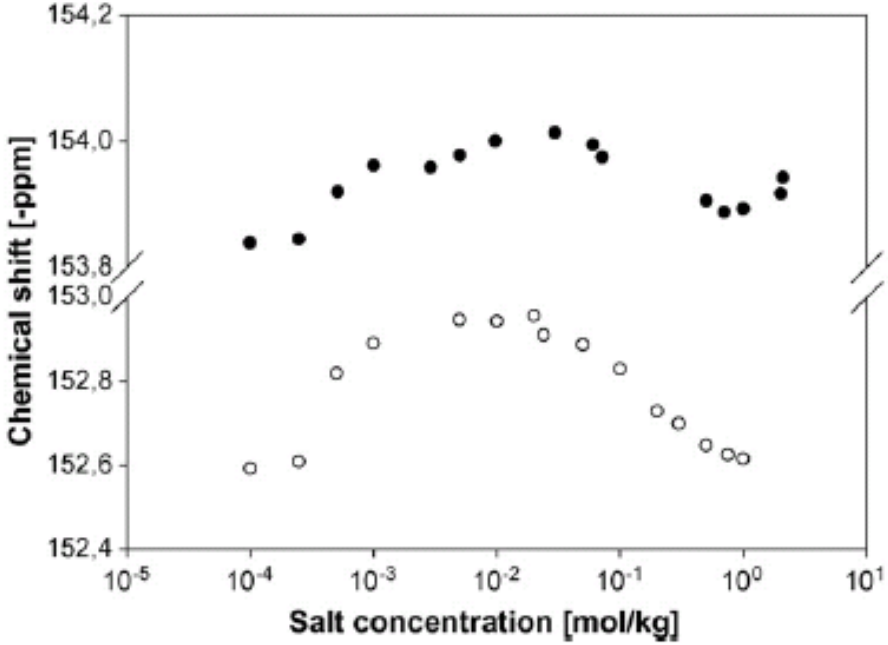


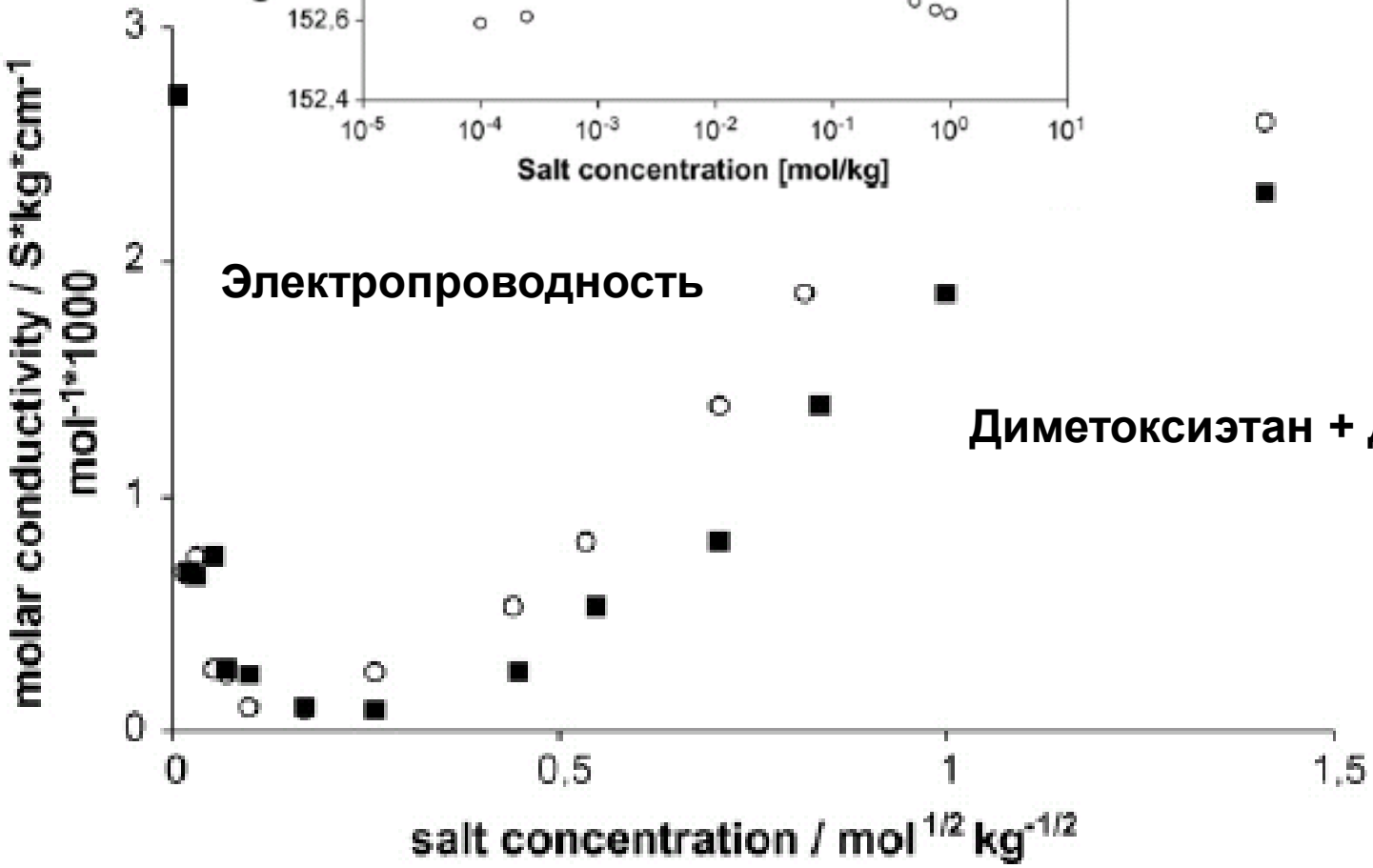
Λ *vs.* $\sqrt{c}$ of NaI in pure THF at 298.15 K.

Physics and Chemistry of Liquids
Vol. 45, No. 1, February 2007, 67–77

$LiBF_4$

Данные ^{19}F ЯМР





Электропроводность

Диметоксиэтан + диоксан

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 электрролита.

“ Kielland parameter” (усредняется по аниону и катиону)

$a(Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-) = 3.0$ Å, $a(ClO_4^-) = 3.5$ Å, $a(Na^+, SO_4^{2-}, Fe(CN)_6^{3-}, Co(CN)_6^{3-}, Co(NH_3)_5NO_2^{2+}, [Cu(en)_2]^{2+}, [Ni(en)_2]^{2+}, BDS^{2+}) = 4.0$ Å, $a(Cd^{2+}, Sr^{2+}) = 5.0$ Å, $a(Ca^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) = 6.0$ Å, $a(Mg^{2+}) = 8.0$ Å and $a(La^{3+}) = 9.0$ Å.

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