

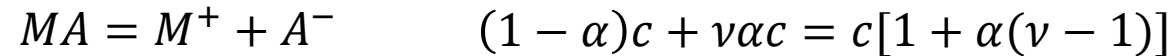
Растворы электролитов

- Осмотическое давление $\pi = i c R T$
- Давление пара над раствором $\Delta p = i \frac{p_0 M_0}{1000} c$
- Крио- и эбулиоскопия
- Тепловой эффект нейтрализации
- Кислотно-основной катализ



С.Аррениус, 1887 г.

- Спонтанная диссоциация при растворении
- Неполная диссоциация
- Применимость закона действующих масс
- Ионы не взаимодействуют друг с другом



Кислота: $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

Основание: $MOH \leftrightarrow M^+ + OH^-$

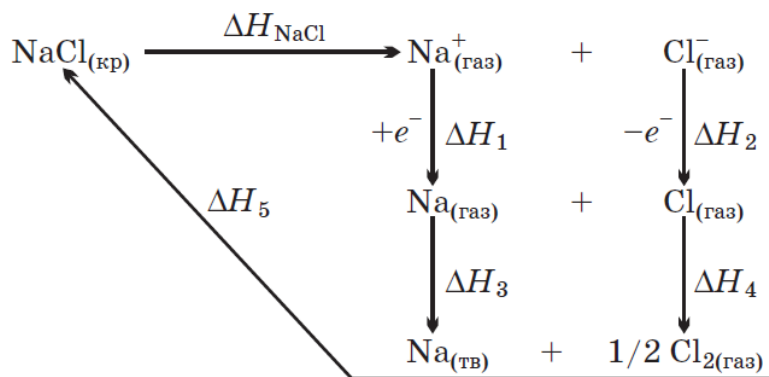
Закон разведения
В. Оствальда (1888 г.)

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

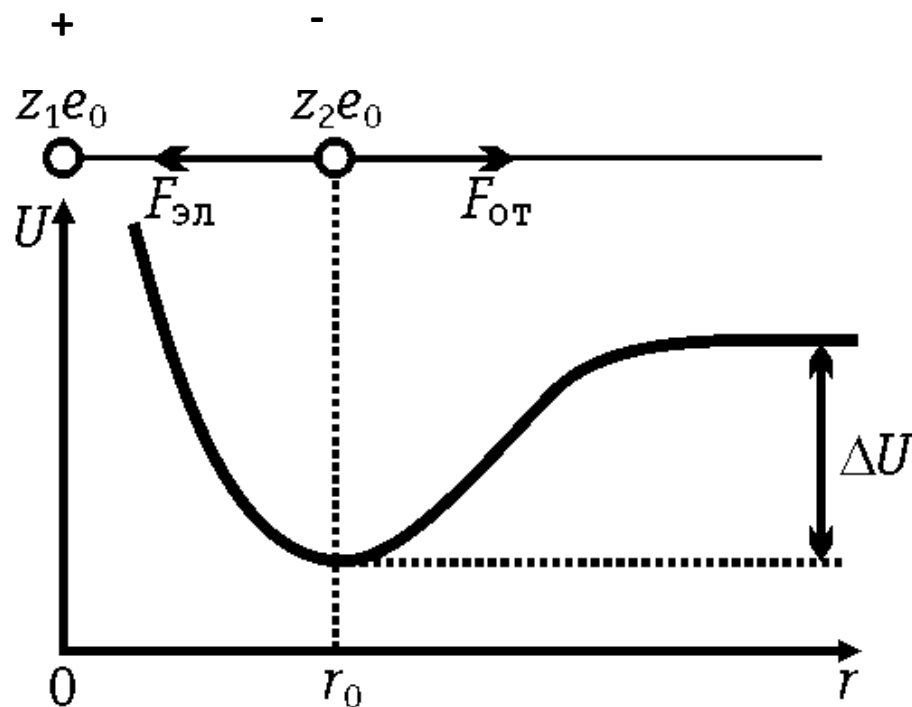
Физические причины диссоциации?

Модель Борна (1920 г.)

$$F = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (n > 1)$$



$$\Delta G_{\text{кр}}^{\text{NaCl}} = 757 \text{ кДж/моль}$$



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



Макс Борн

$$\Delta G_{\text{кр}}^{\text{NaCl}} = 762 \text{ кДж/моль}$$

A - константа
Маделунга

$$A = 1.7476 \text{ (NaCl)}$$

$$n = 7.5 \text{ (NaCl)}$$

Энергия переноса иона из вакуума в растворитель

- Ион – заряженный шар r_i
- Диэлектрический континуум ϵ
- Работа переноса незаряженной частицы в среду $W_2 = 0$
- Электронеutrальность раствора

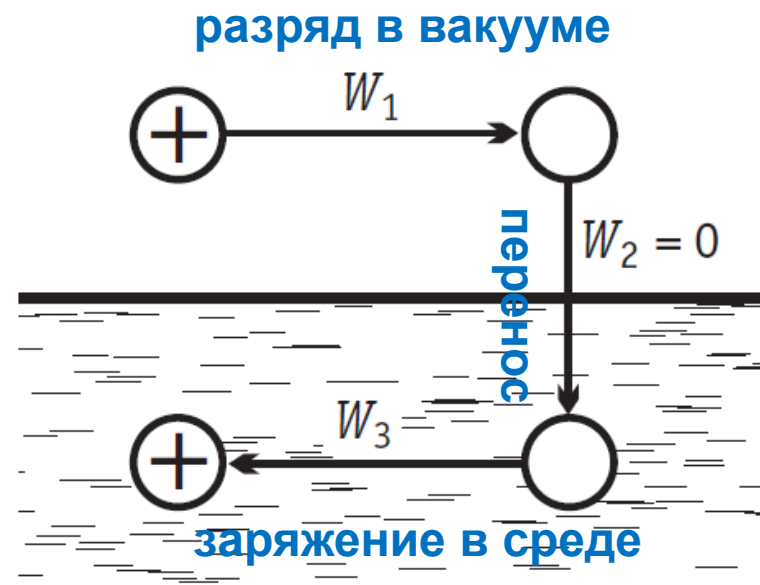
$$\Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

$$\Delta H_s^{\text{NaCl}}(\text{эксп}) = -768 \text{ кДж/моль} \quad \Delta H_s^{\text{NaCl}}(\text{Борн}) = -1121 \text{ кДж/моль}$$

Уравнение Борна-Бьеррума

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

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right)$$



Способ расчета	ΔH_s , кДж/моль				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Из термодинамического цикла	-883	-768	-685	-664	-639
По модели Борна	-1549	-1121	-911	-857	-799

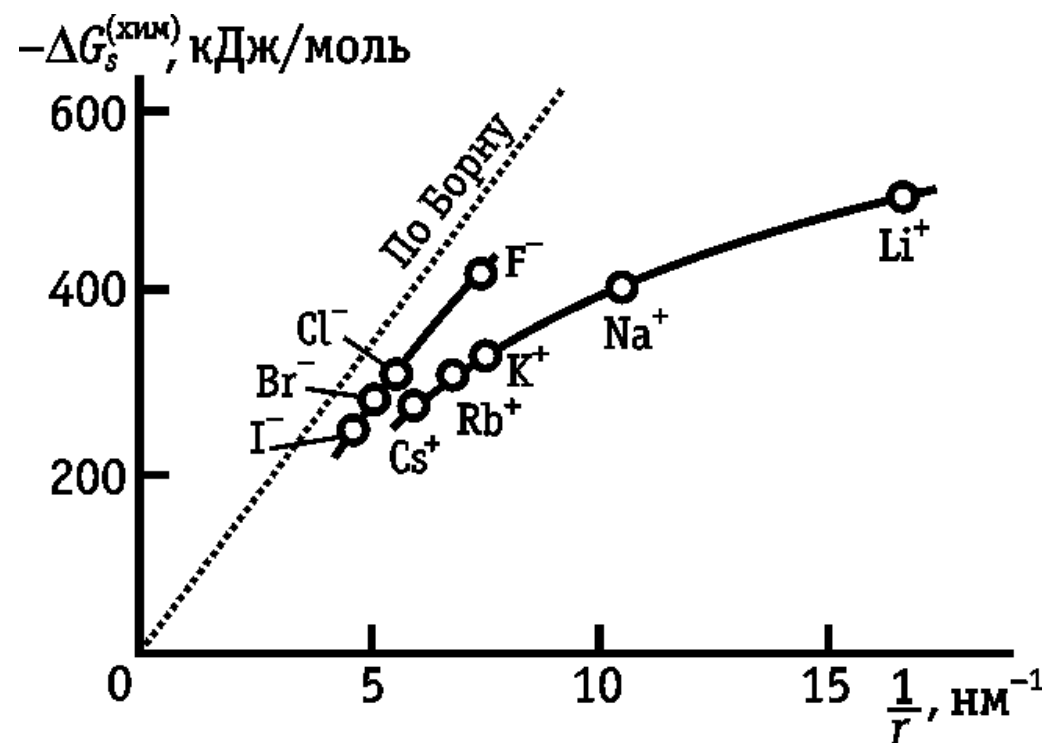
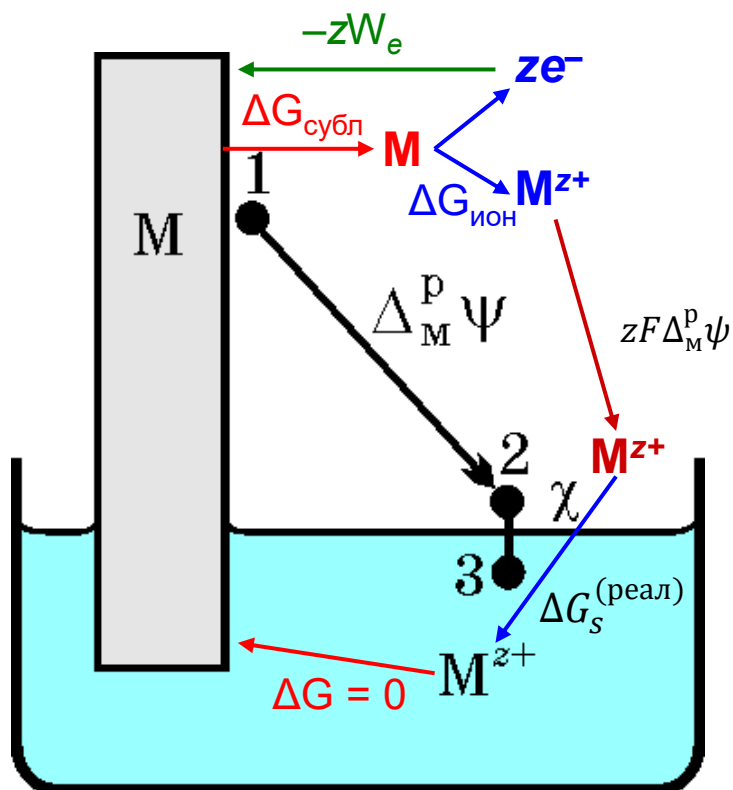
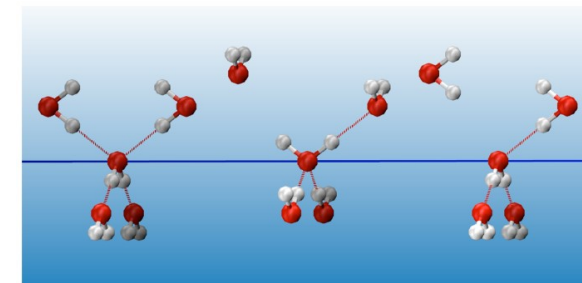
$$\Delta G_s^{(\text{реал})} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + zW_e - zF\Delta_M^p\psi$$

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

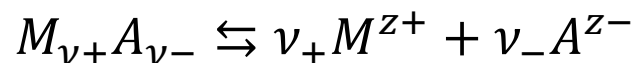
измеряется

рассчитывается

≈ 0.1 В
для воды



- Все виды взаимодействий между частицами сводятся к отклонению экспериментально найденных активностей от соответствующих концентраций
- Нельзя измерить коэффициент активности отдельного иона $\rightarrow$ коэффициент активности соли



$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \left(\frac{a_s}{a_s^0} \right) \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \left(\frac{a_+}{a_+^0} \right) \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \left(\frac{a_-}{a_-^0} \right)$$

$$\mu_s^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0 \quad \mu_s = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$$



- Средняя активность: $\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu_s^0 + RT \ln a_s$

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



$$a_i(c) = f_i c_i$$

$$a_i(m) = \gamma_i m_i$$

$$a_i(N) = f_i^N N_i$$

$$a_+(m) = \gamma_+ \nu_+ m$$

$$a_-(m) = \gamma_- \nu_- m$$



$$a_s(m) = L^\nu \gamma_\pm^\nu m^\nu$$

$$a_\pm(m) = L \gamma_\pm m$$

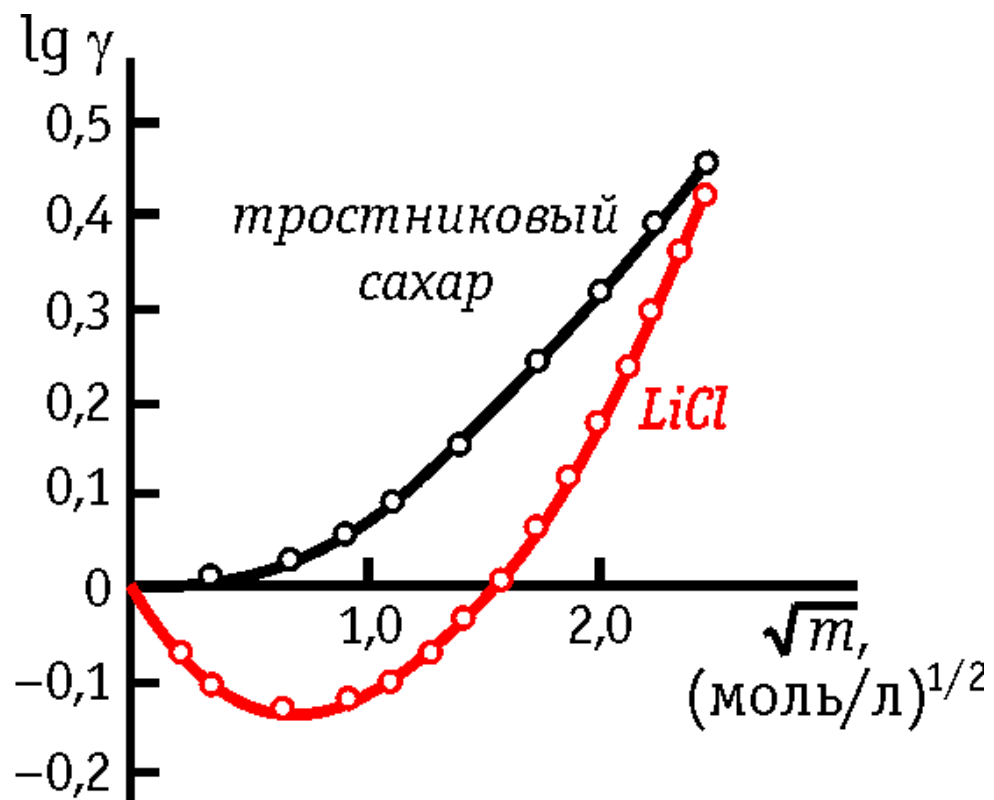
$$L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$$

Тип электролита	1-1 2-2 3-3	1-2 2-1	3-1 1-3	4-1 1-4	3-2 2-3
L	1	$\sqrt[3]{4} \approx 1,587$	$\sqrt[4]{27} \approx 2,280$	$\sqrt[5]{256} \approx 3,031$	$\sqrt[5]{108} \approx 2,551$

- Стандартное состояние: гипотетический раствор, в котором активности всех ионов равны единице и одновременно отсутствует ион-ионное взаимодействие

$$f_\pm^{(N)} = \gamma_\pm (1 + 0.001 \nu M_0 m)$$

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



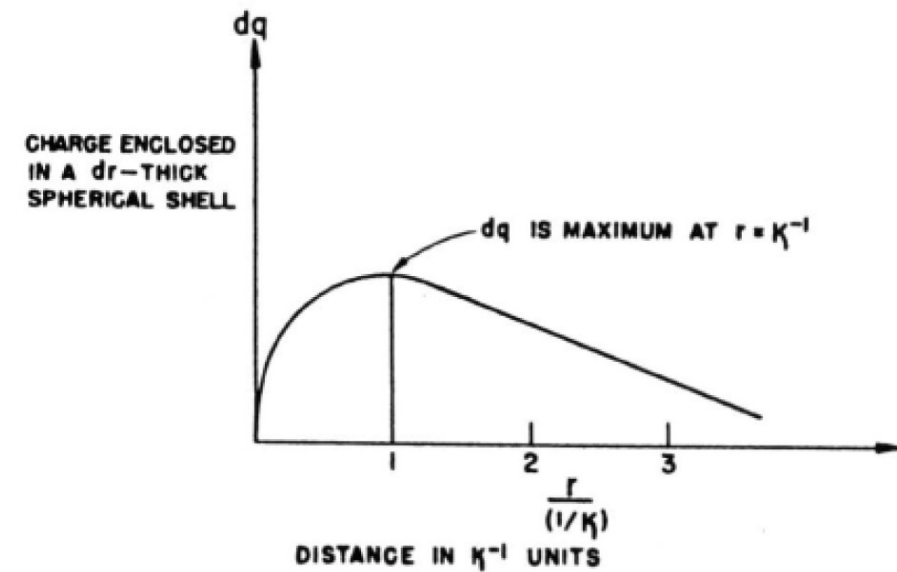
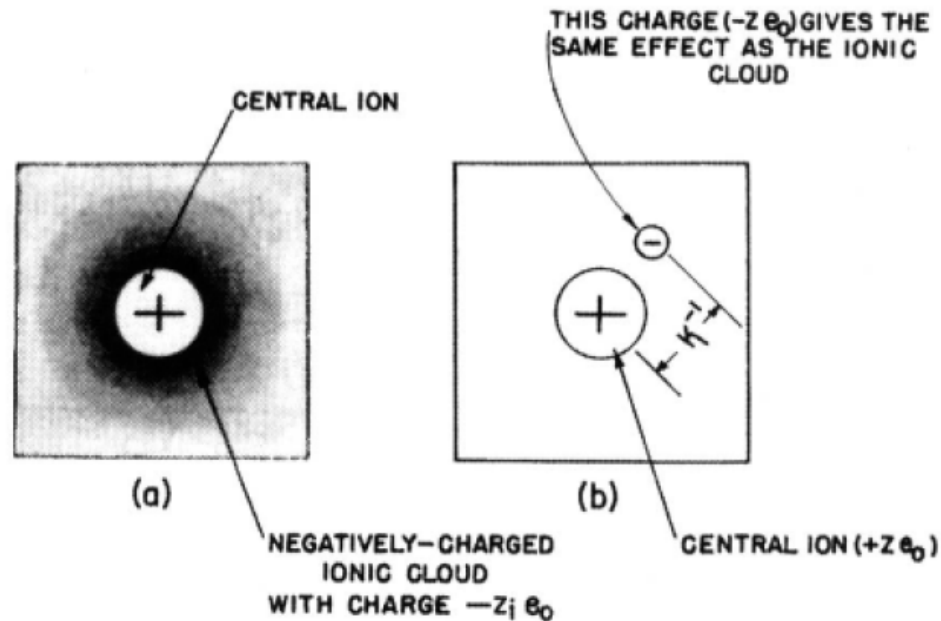
Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966



Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980



Ларс Онзагер
(1903-1976)



Thickness of Ionic Atmosphere (nm) at Various Concentrations and for Various Types of Salts

Concentration (mol dm ⁻³)	Type of Salt			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10 ⁻⁴	30.4	17.6	15.2	12.4
10 ⁻³	9.6	5.55	4.81	3.93
10 ⁻²	3.04	1.76	1.52	1.24
10 ⁻¹	0.96	0.55	0.48	0.39

- Электролит полностью диссоциирован
- Растворитель – континуум ϵ_s
- Только электростатические взаимодействия
- Ионы – мат. точки
- $z_i e_0 \varphi \ll kT$
- Первое приближение Дебая-Хюккеля:

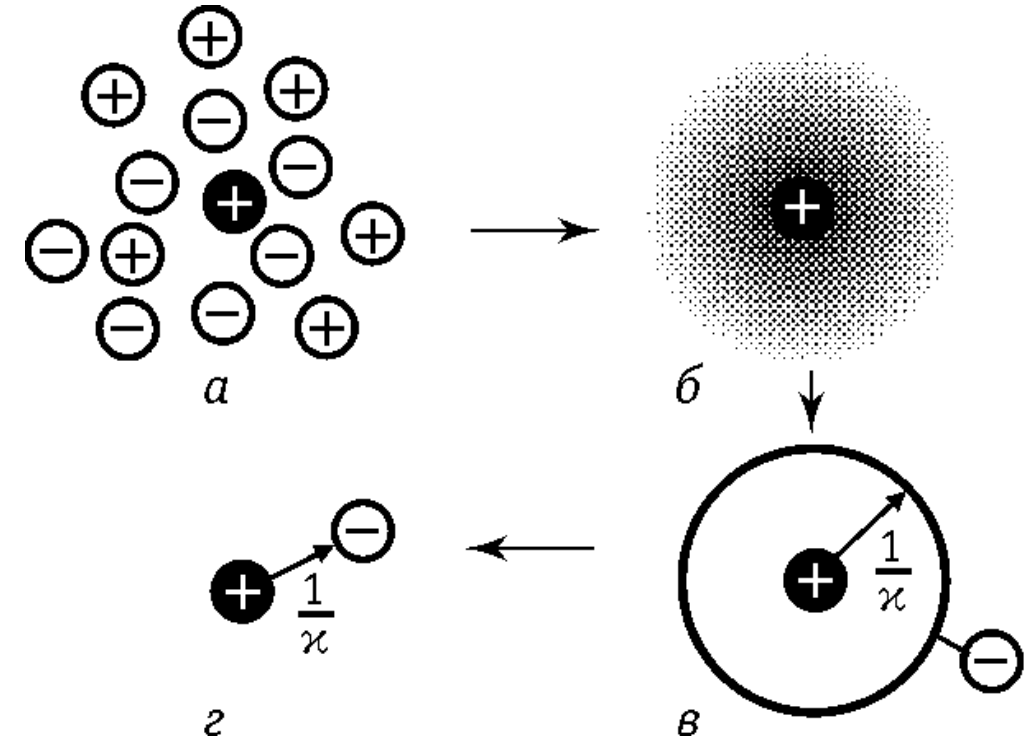
$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

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

обратная дебаевская длина

- Изменение энергии иона за счет ионной атмосферы:

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



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

$$\ln f_i^N = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon \epsilon_0 kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\Sigma(n_{i0} z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon \epsilon_0 kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J} ; \quad J = \frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2$$

Ионная сила

$$h = \frac{1.825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[(\text{л/моль}^{1/2}) \cdot K^{3/2} \right]$$

$$\lg f_i^N = -z_i^2 h \sqrt{J} ; \quad \lg f_{\pm}^N = -|z_+ z_-| h \sqrt{J} ; \quad c \leq 0.01 \text{ моль/л}$$

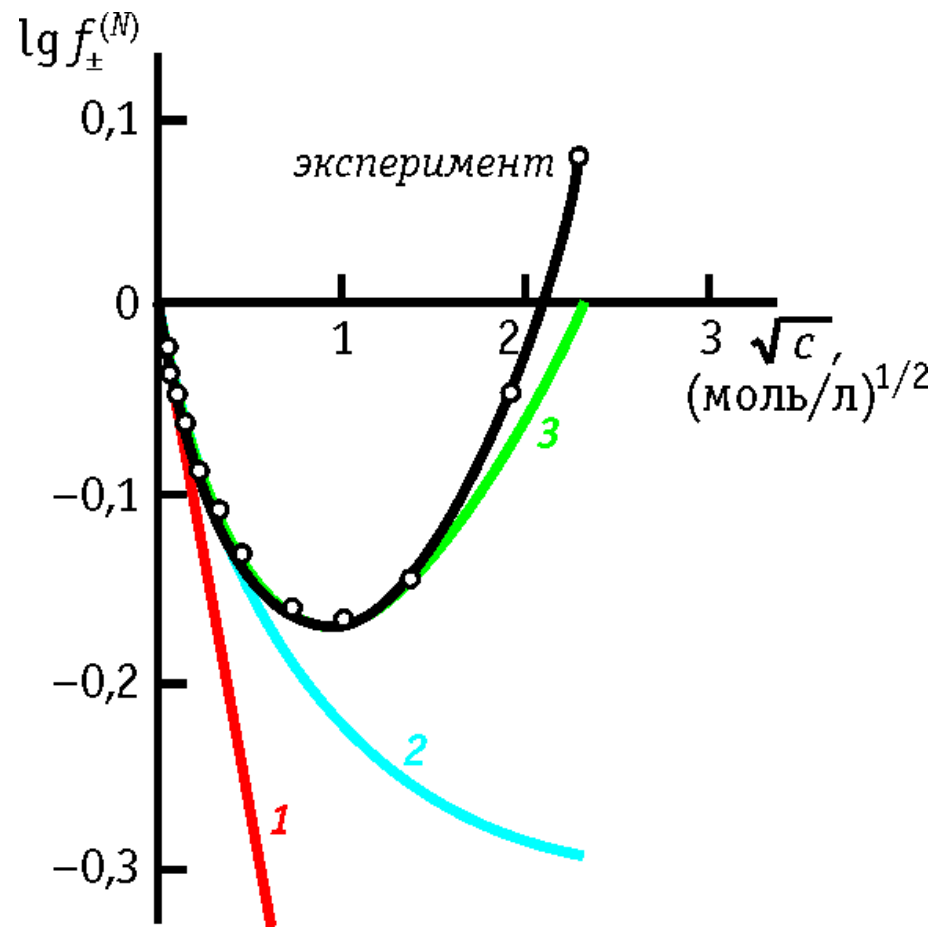
2) Конечный размер ионов

$$\lg f_{\pm}^N = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} \quad c \leq 0.1 \text{ моль/л}$$

$$B = \frac{5.03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \left[\text{м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot K^{1/2} \right]$$

3) Дополнительный эмпирический параметр

$$\lg f_{\pm}^N = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} + CJ ; \quad c \leq 1 \div 2 \text{ моль/л}$$

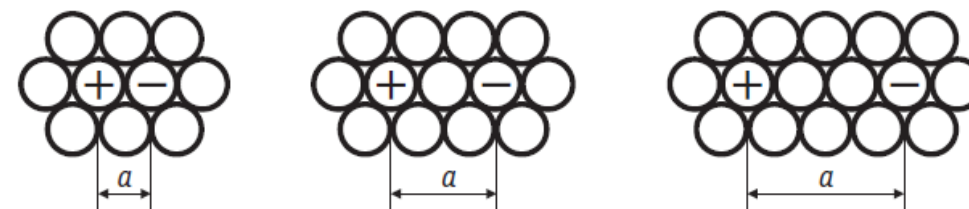


Эффективные радиусы

TABLE I

PARAMETER $10^8 a_i$ AS ESTIMATED BY VARIOUS METHODS

Ion	Effective diam. of unhydrated ion	Bonino formula (eq. 2)	Ionic mobilities (eq. 3)	(eq. 4)	Hydration no. and eff. radius	Rounded values (Table II)
Li^+	0.8	6.2	4.7	5.6	5.3	6
Na^+	1.0	4.2	3.6	4.3	4.7	4-4.5
K^+	1.6	2.8	2.5	2.9	3.9	3
Rb^+	1.8	2.45	2.4	2.8	...	2.5
Cs^+	2.1	2.35	2.35	2.8	...	2.5



Радиусы:

кристаллографические,
стоксовы, эмпирические и т.д.

TABLE III

Mean ionic activity coefficient

Electrolyte	Ionic concn. Γ	Exptl.	Table II	Approx. formula	Guggenheim formula	Lewis-Randall tables
HI	0.01	0.927	0.928	0.927	0.927	0.95
	.02	.902	.906	.90	.90	.92
	.04	.870	.875	.865	.865	.895
	.1	.822	.83	.81	.81	.86
	.2	.787	.79	.76	.76	.815
HCl	.01	.928	.928	.927	.927	.95
	.02	.905	.906	.90	.90	.92
	.04	.878	.875	.865	.865	.895
	.1	.831	.83	.81	.81	.86
	.2	.799	.79	.76	.76	.815

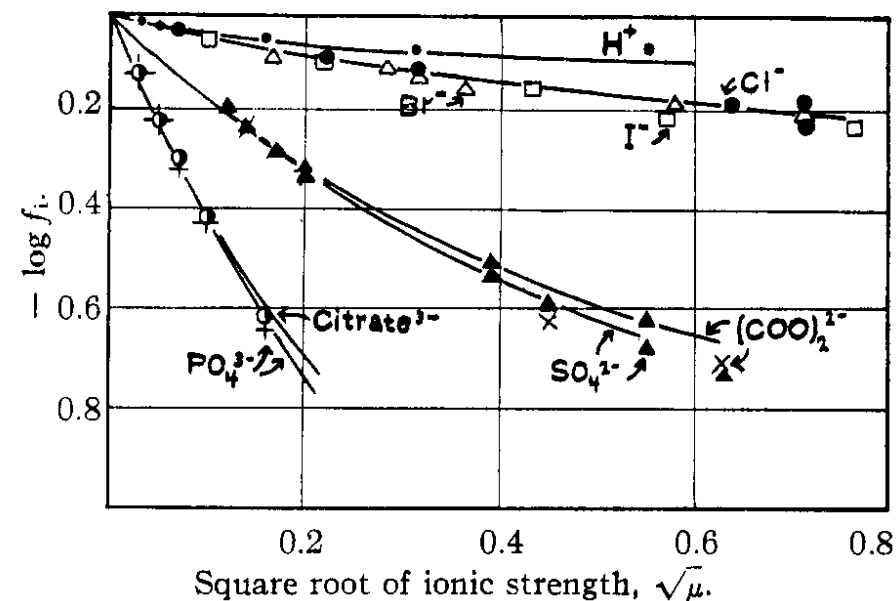


Fig. 1.—Individual activity coefficients of ions: drawn lines represent calculated values, with rounded a_i — figures given in Table I.

Handbook of Chemistry and Physics

MEAN ACTIVITY COEFFICIENTS OF ELECTROLYTES AS A FUNCTION OF CONCENTRATION

The mean activity coefficient γ of an electrolyte X_aY_b is defined as

$$\gamma = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{1/(a+b)}$$

where γ_+ and γ_- are activity coefficients of the individual ions (which cannot be directly measured). This table gives the mean activity coefficients of about 100 electrolytes in aqueous solution as a function of concentration, expressed in molality terms. All values refer to a temperature of 25°C. Substances are arranged in alphabetical order by formula.

REFERENCES

1. Hamer, W. J., and Wu, Y. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 1047, 1972.
2. Staples, B. R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 385, 1977; 10, 767, 1981; 10, 779, 1981.
3. Goldberg, R. N. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 263, 1978; 8, 923, 1979; 8, 1005, 1979; 10, 1, 1981; 10, 671, 1981.

Mean Activity Coefficient at 25°C

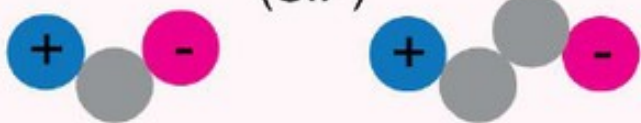
$m/\text{mol kg}^{-1}$	AgNO_3	BaBr_2	BaCl_2	BaI_2	CaBr_2	CaCl_2	CaI_2
0.001	0.964	0.881	0.887	0.890	0.890	0.888	0.890
0.002	0.950	0.850	0.849	0.853	0.853	0.851	0.853
0.005	0.924	0.785	0.782	0.792	0.791	0.787	0.791
0.010	0.896	0.727	0.721	0.737	0.735	0.727	0.736
0.020	0.859	0.661	0.653	0.678	0.674	0.664	0.677
0.050	0.794	0.573	0.559	0.600	0.594	0.577	0.600
0.100	0.732	0.517	0.492	0.551	0.540	0.517	0.552
0.200	0.656	0.463	0.436	0.520	0.502	0.469	0.524
0.500	0.536	0.435	0.391	0.536	0.500	0.444	0.554
1.000	0.430	0.470	0.393	0.664	0.604	0.495	0.729
2.000	0.316	0.654		1.242	1.125	0.784	
5.000	0.181				18.7	5.907	
10.000	0.108					43.1	
15.000	0.085						

Ионная ассоциация

Contact ion pair
(CIP)

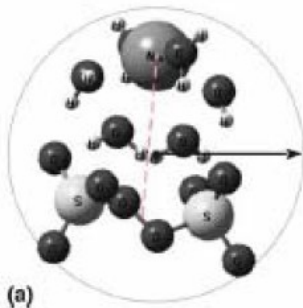
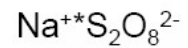


Solvent-separated ion pairs
(SIP)

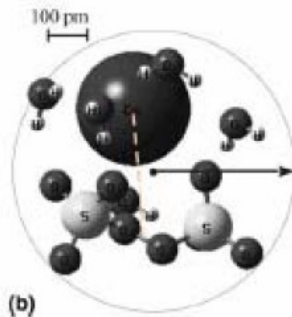
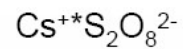


Solvent-shared (SIP)

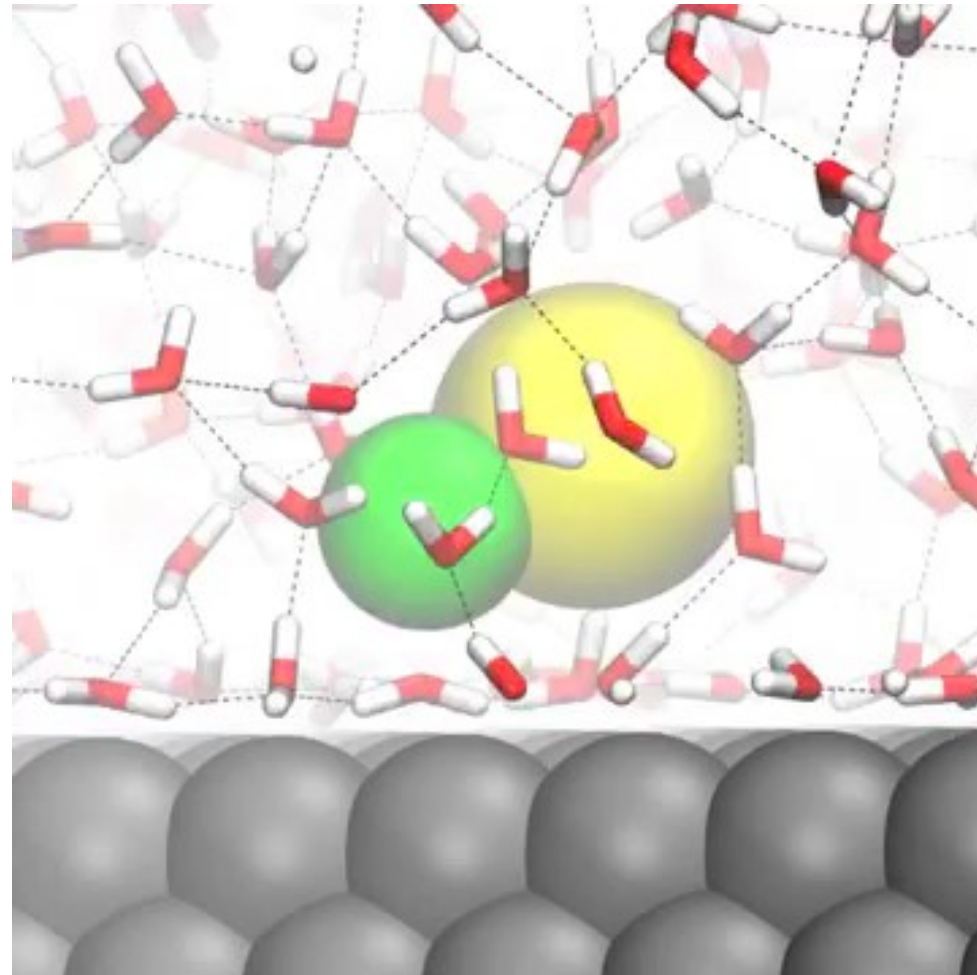
Solvent-separated (2SIP)



Сольватно-разделенная пара



Сольватно-неразделенная пара



Экспериментальная диагностика - измерение
электропроводности

Н.Бьеррум (1926 г.)

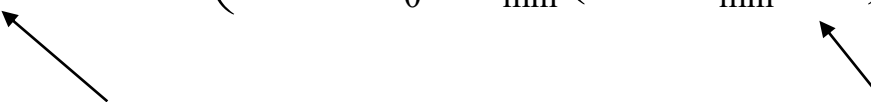
Вероятность найти соседа (j) на поверхности сферы радиуса r

$$P(r) = 4\pi r^2 c_j^* \exp\left(-\frac{1}{kT} \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}\right) \Rightarrow r_{\min} = -\frac{z_i z_j e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$$

$r < r_{\min}$ –
образуется ионная пара

Р.М. Фуосс (1958 г.)

$$K_{acc} = \frac{4000\pi r_{\min}^3 N_A}{3} \exp\left(-\frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT r_{\min} (1 + Br_{\min} \sqrt{J})}\right)$$



Притяжение
неэлектростатической
природы

Поправка на ионную силу

Домашнее задание - 2

Группа 1		Группа 2		Группа 3		Группа 4		Группа 5	
$m/\text{mol kg}^{-1}$	AgNO_3	$m/\text{mol kg}^{-1}$	CsBr	$m/\text{mol kg}^{-1}$	K_2SO_4	$m/\text{mol kg}^{-1}$	MgBr_2	$m/\text{mol kg}^{-1}$	NH_4ClO_4
0.001	0.964	0.001	0.965	0.001	0.885	0.001	0.889	0.001	0.964
0.002	0.950	0.002	0.951	0.002	0.844	0.002	0.852	0.002	0.950
0.005	0.924	0.005	0.925	0.005	0.772	0.005	0.790	0.005	0.924
0.010	0.896	0.010	0.898	0.010	0.704	0.010	0.733	0.010	0.895
0.020	0.859	0.020	0.864	0.020	0.625	0.020	0.672	0.020	0.859
0.050	0.794	0.050	0.806	0.050	0.511	0.050	0.593	0.050	0.794
0.100	0.732	0.100	0.752	0.100	0.424	0.100	0.543	0.100	0.734
0.200	0.656	0.200	0.691	0.200	0.343	0.200	0.512	0.200	0.663
0.500	0.536	0.500	0.605	0.500	0.251	0.500	0.540	0.500	0.560
1.000	0.430	1.000	0.540			1.000	0.715	1.000	0.479
2.000	0.316	2.000	0.485			2.000	1.590	2.000	0.399
5.000	0.181	5.000	0.454			5.000	36.1		
10.000	0.108	10.000							
15.000	0.085								

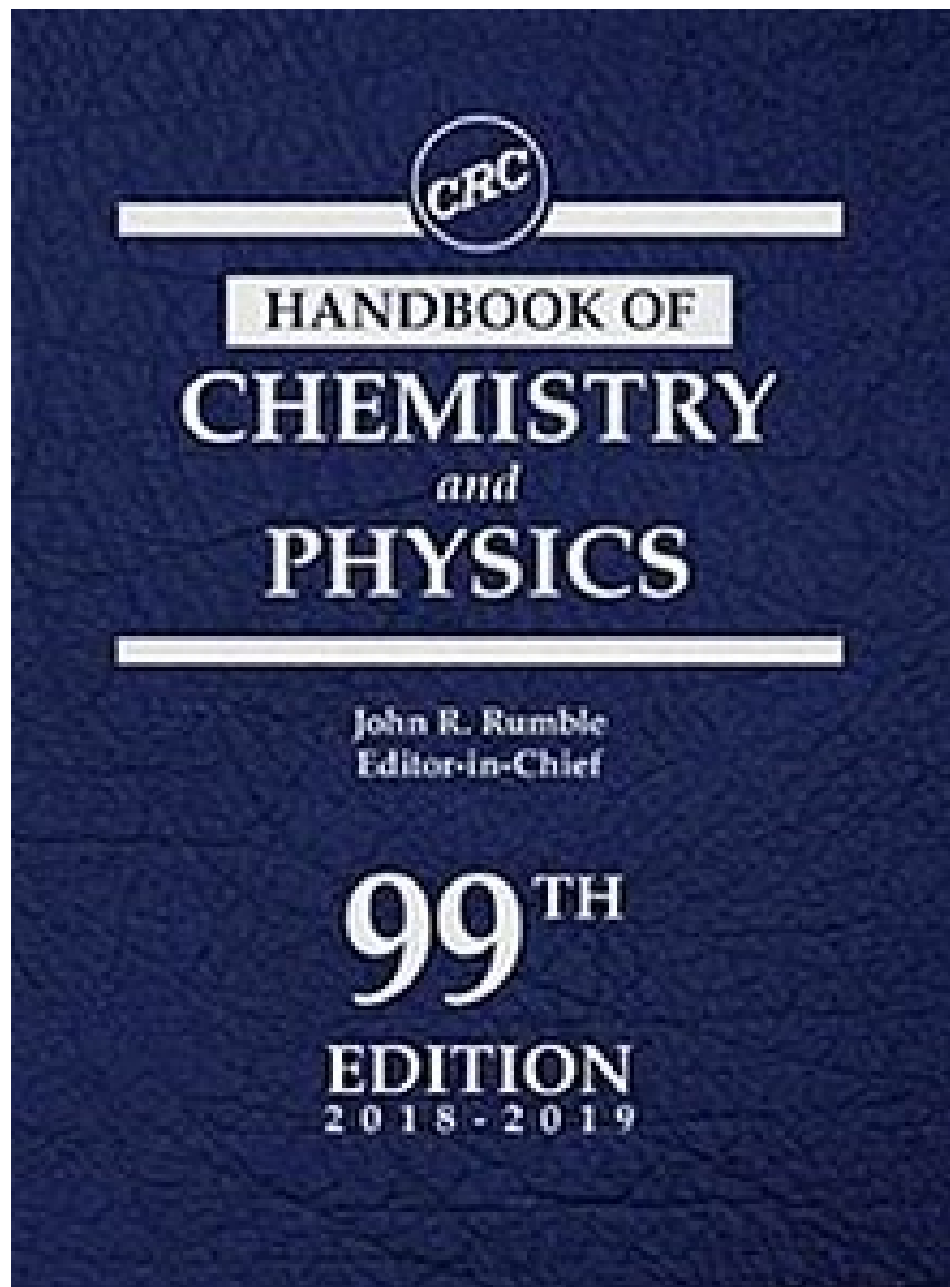
Приведены коэффициенты активности в водных растворах солей.

Определите параметр второго приближения теории Дебая-Хюккеля.

Проанализируйте величины параметра «а» с учетом сольватации ионов.

(получившиеся графики либо присылайте на почту, либо приносите с собой на ноутбуках, чтобы можно было посмотреть)

Справочные материалы



MEAN ACTIVITY COEFFICIENTS OF ELECTROLYTES AS A FUNCTION OF CONCENTRATION

The mean activity coefficient γ of an electrolyte X_aY_b is defined as

$$\gamma = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{1/(a+b)}$$

where γ_+ and γ_- are activity coefficients of the individual ions (which cannot be directly measured). This table gives the mean activity coefficients of about 100 electrolytes in aqueous solution as a function of concentration, expressed in molality terms. All values refer to a temperature of 25°C. Substances are arranged in alphabetical order by formula.

REFERENCES

1. Hamer, W. J., and Wu, Y. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 1047, 1972.
2. Staples, B. R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 385, 1977; 10, 767, 1981; 10, 779, 1981.
3. Goldberg, R. N. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 263, 1978; 8, 923, 1979; 8, 1005, 1979; 10, 1, 1981; 10, 671, 1981.

Mean Activity Coefficient at 25°C

m/mol kg ⁻¹	AgNO ₃	BaBr ₂	BaCl ₂	BaI ₂	CaBr ₂	CaCl ₂	CaI ₂
0.001	0.964	0.881	0.887	0.890	0.890	0.888	0.890
0.002	0.950	0.850	0.849	0.853	0.853	0.851	0.853
0.005	0.924	0.785	0.782	0.792	0.791	0.787	0.791
0.010	0.896	0.727	0.721	0.737	0.735	0.727	0.736
0.020	0.859	0.661	0.653	0.678	0.674	0.664	0.677
0.050	0.794	0.573	0.559	0.600	0.594	0.577	0.600
0.100	0.732	0.517	0.492	0.551	0.540	0.517	0.552
0.200	0.656	0.463	0.436	0.520	0.502	0.469	0.524
0.500	0.536	0.435	0.391	0.536	0.500	0.444	0.554
1.000	0.430	0.470	0.393	0.664	0.604	0.495	0.729
2.000	0.316	0.654		1.242	1.125	0.784	
5.000	0.181				18.7	5.907	
10.000	0.108					43.1	
15.000	0.085						

m/mol kg ⁻¹	Cd(NO ₂) ₂	Cd(NO ₃) ₂	CoBr ₂	CoCl ₂	CoI ₂	Co(NO ₃) ₂	CsBr
0.001	0.881	0.888	0.890	0.889	0.887	0.888	0.965
0.002	0.837	0.851	0.854	0.852	0.849	0.850	0.951
0.005	0.759	0.787	0.794	0.789	0.783	0.786	0.925
0.010	0.681	0.728	0.740	0.732	0.724	0.728	0.898
0.020	0.589	0.664	0.681	0.670	0.661	0.663	0.864
0.050	0.451	0.576	0.605	0.586	0.582	0.576	0.806
0.100	0.344	0.515	0.556	0.528	0.540	0.516	0.752
0.200	0.247	0.465	0.523	0.483	0.527	0.469	0.691
0.500	0.148	0.428	0.538	0.465	0.596	0.446	0.605
1.000	0.098	0.437	0.685	0.532	0.845	0.492	0.540
2.000	0.069	0.517	1.421	0.864	2.287	0.722	0.485
5.000	0.054		13.9		55.3	3.338	0.454
10.000					196		