

Растворы электролитов

Ион-дипольные взаимодействия

- 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

$$MA = M^+ + A^- \quad (1 - \alpha)c + \nu\alpha c = c[1 + \alpha(\nu - 1)]$$



**Закон разведения
В. Оствальда (1888 г.)**

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

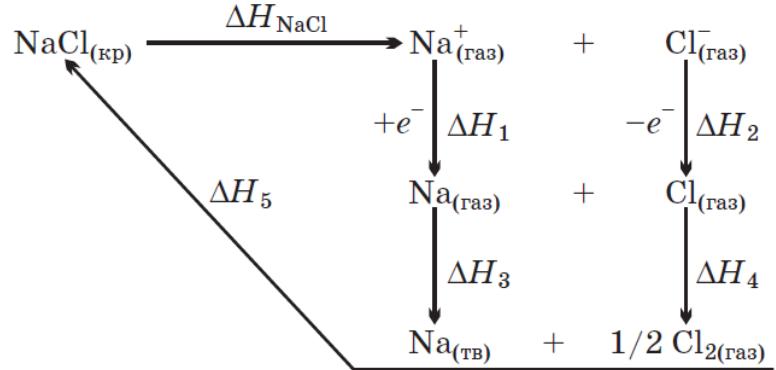
Физические причины диссоциации?

Энергия кристаллической решетки

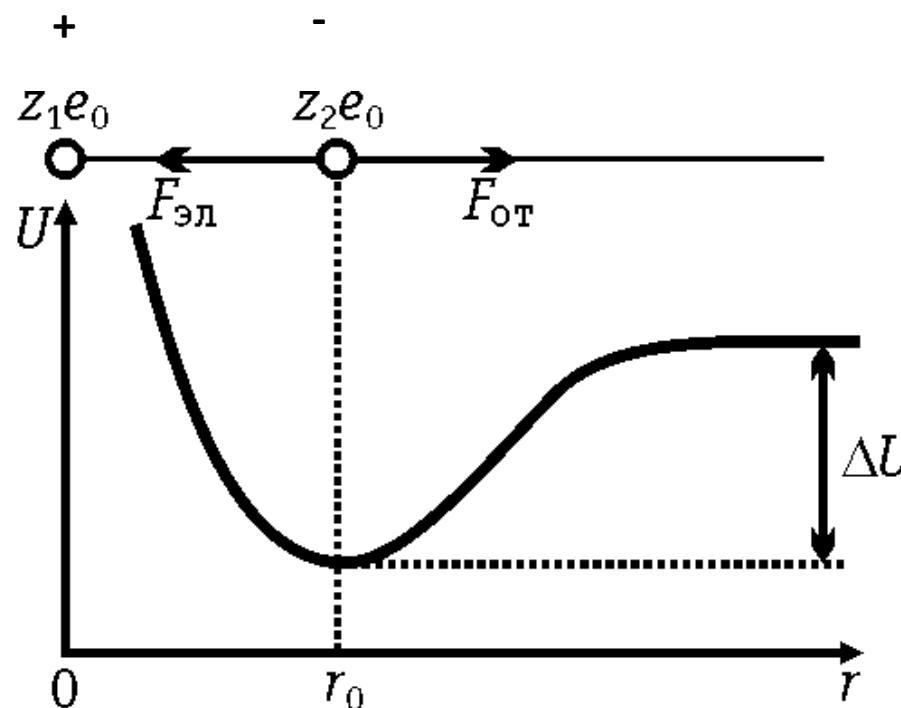
2.2

Модель Борна (1920 г.)

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



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



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 сольватации (М. Борн, 1920)

2.3

Энергия переноса иона из вакуума в растворитель

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

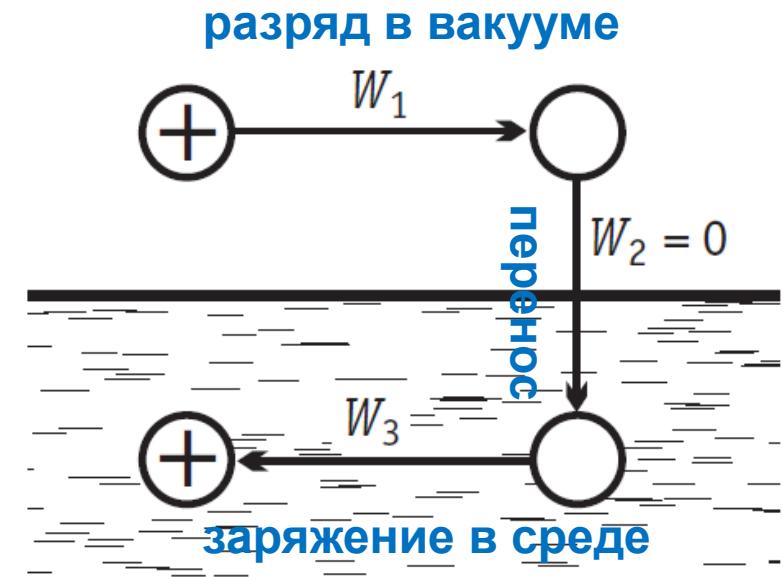
$$\Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

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

Уравнение Борна-Бъеррума

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

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



Способ расчета	$\Delta H_s, \text{ кДж/моль}$				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Из термодинамического цикла	-883	-768	-685	-664	-639
По модели Борна	-1549	-1121	-911	-857	-799

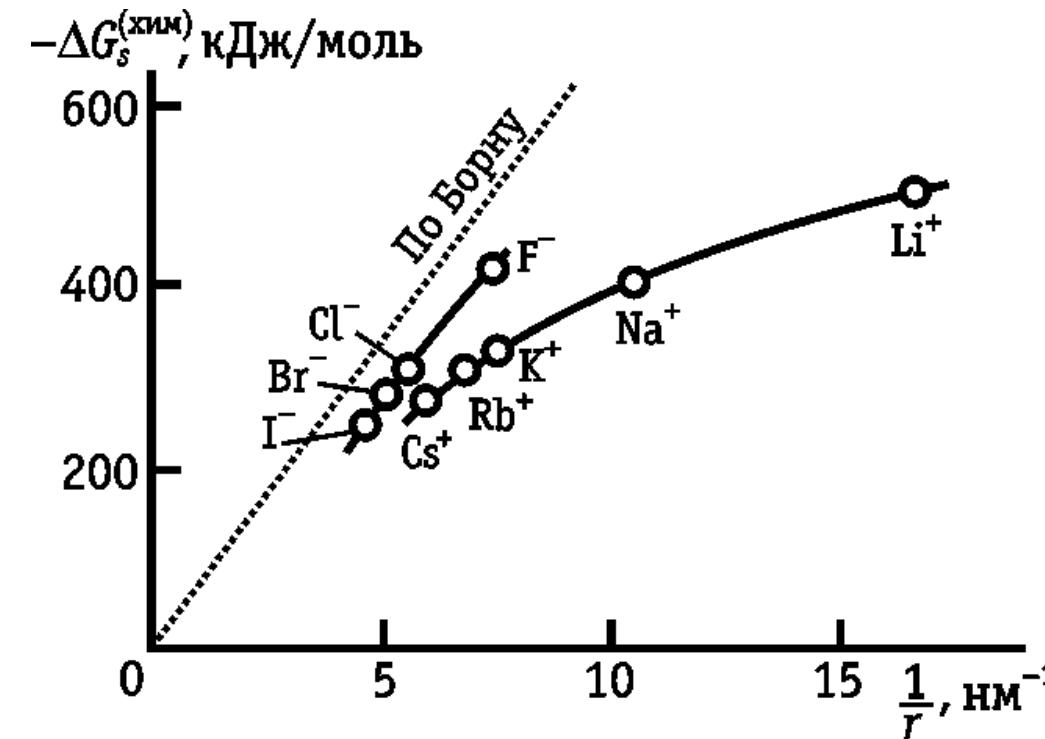
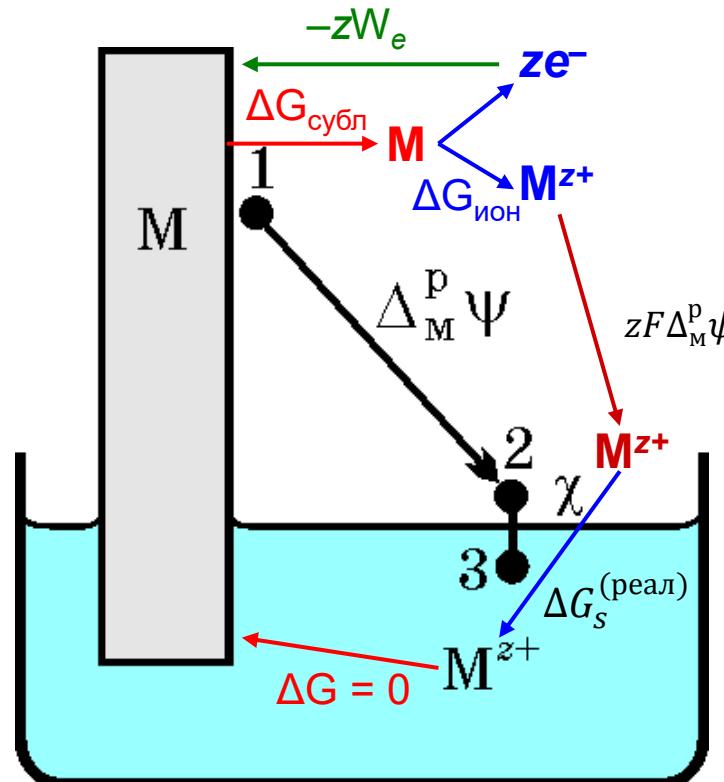
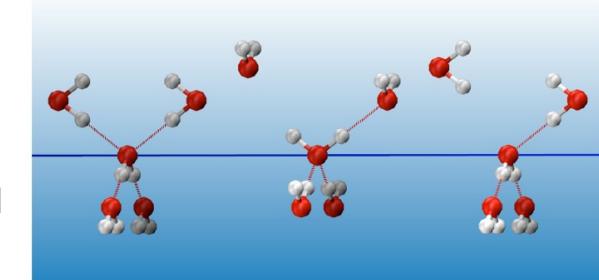
Реальная и химическая энергия сольватации

2.4

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

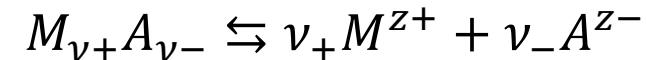
$$\frac{\Delta G_s(\text{реальная})}{\text{измеряется}} = \frac{\Delta G_s(\text{химическая})}{\text{рассчитывается}} + z_i F \chi \rightarrow \approx 0.1 \text{ В}$$

для воды



Ион-ионные взаимодействия

- Все виды взаимодействий между частицами сводятся к отклонению экспериментально найденных активностей от соответствующих концентраций
- Нельзя измерить коэффициент активности отдельного иона → 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: $\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) = \mu_s^0 + RT \ln a_s$

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

Коэффициенты активности

Разные шкалы

↓

Молярность (c)	Моляльность (m)	Мольные доли (N)
-----------------------	------------------------	-------------------------

$$a_i(c) = f_i c_i$$

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

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

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

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

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

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

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

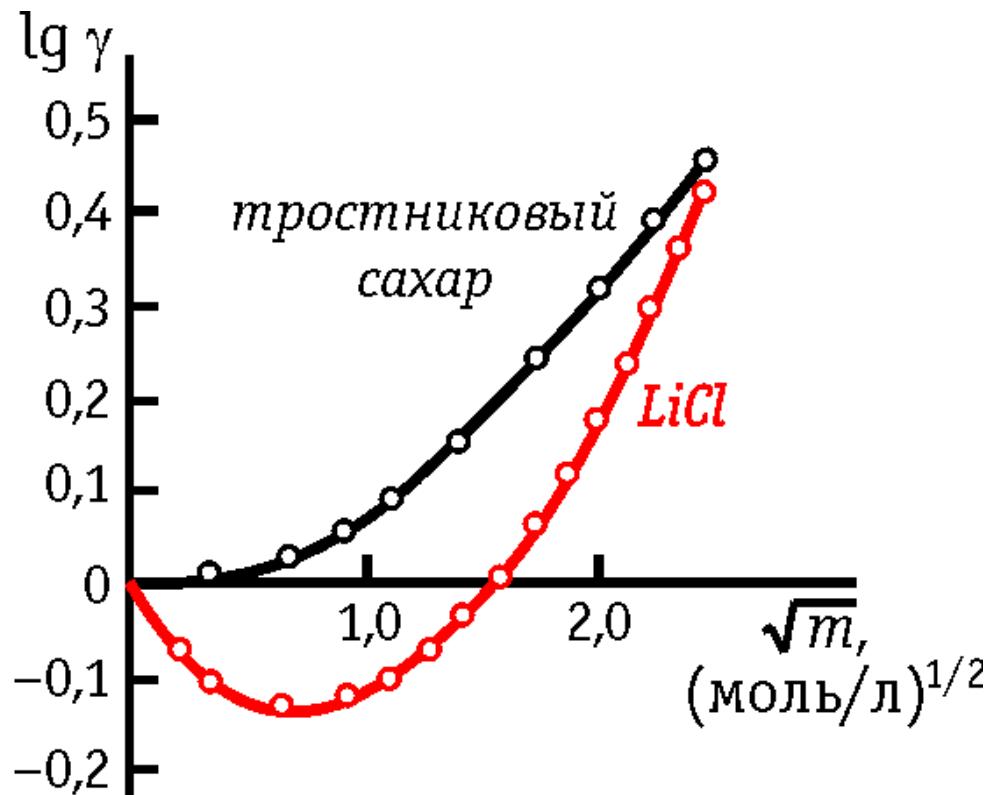
Тип электролита	1-1	1-2	3-1	4-1	3-2
1-1	2-2	2-1	1-3	1-4	2-3
2-2	3-3				
L	1	$\sqrt[3]{4} \approx 1,587$	$\sqrt[4]{27} \approx 2,280$	$\sqrt[5]{256} \approx 3,031$	$\sqrt[5]{108} \approx 2,551$

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

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

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

Коэффициенты активности



Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966

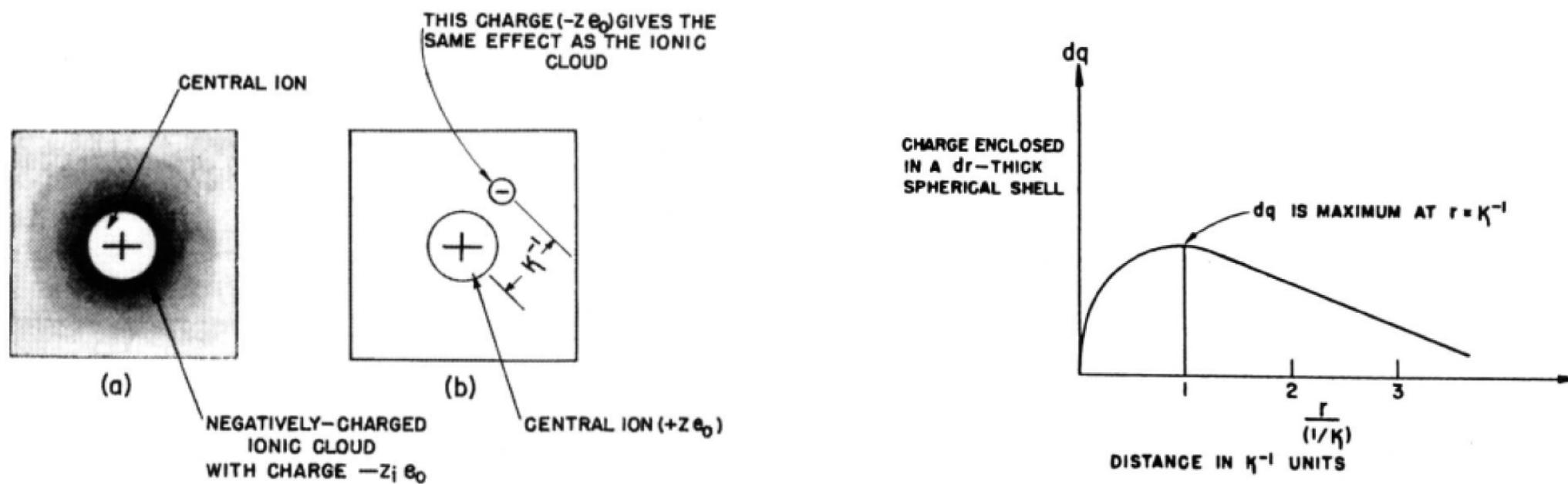


Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980



Ларс Онзагер
(1903-1976)

Ионная атмосфера



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

Ионная атмосфера

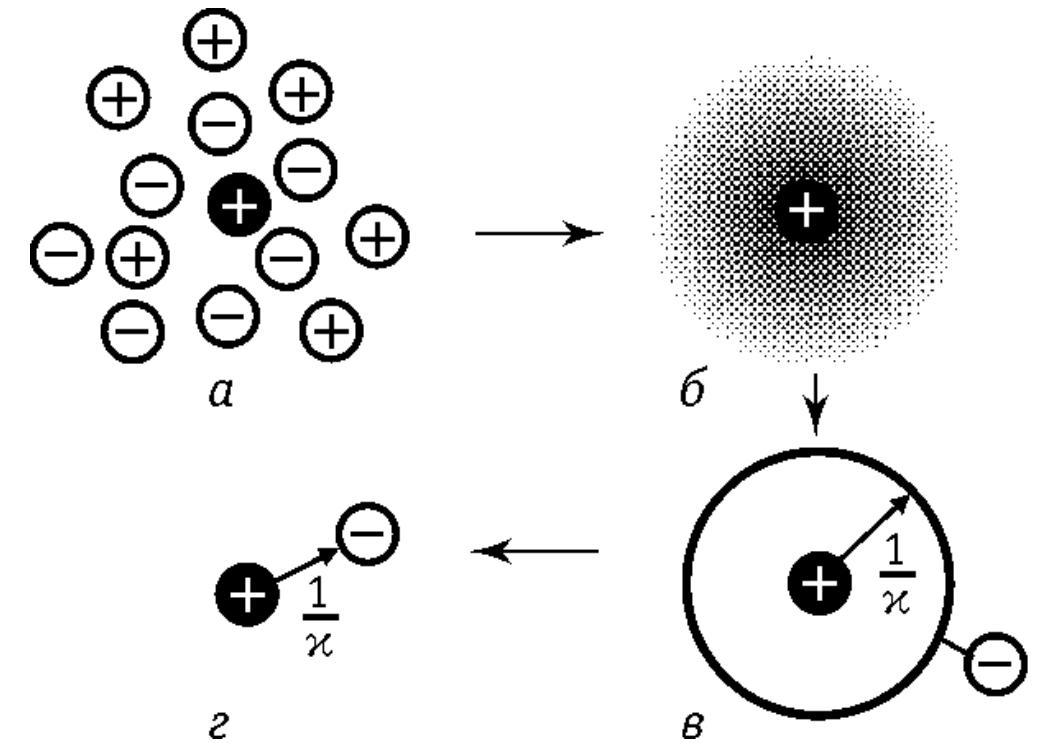
- Электролит полностью диссоциирован
- Растворитель – континуум ϵ_s
- Только электростатические взаимодействия
- Ионы – мат. точки
- $z_i e_0 \varphi \ll kT$
- Первое приближение Дебая-Хюкеля:

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

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

обратная дебаевская длина

- Изменение энергии иона за счет ионной атмосферы:



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

Приближения теории Дебая-Хюкеля

3.3

1) Ионы – материальные точки

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

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

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

2) Конечный размер ионов

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

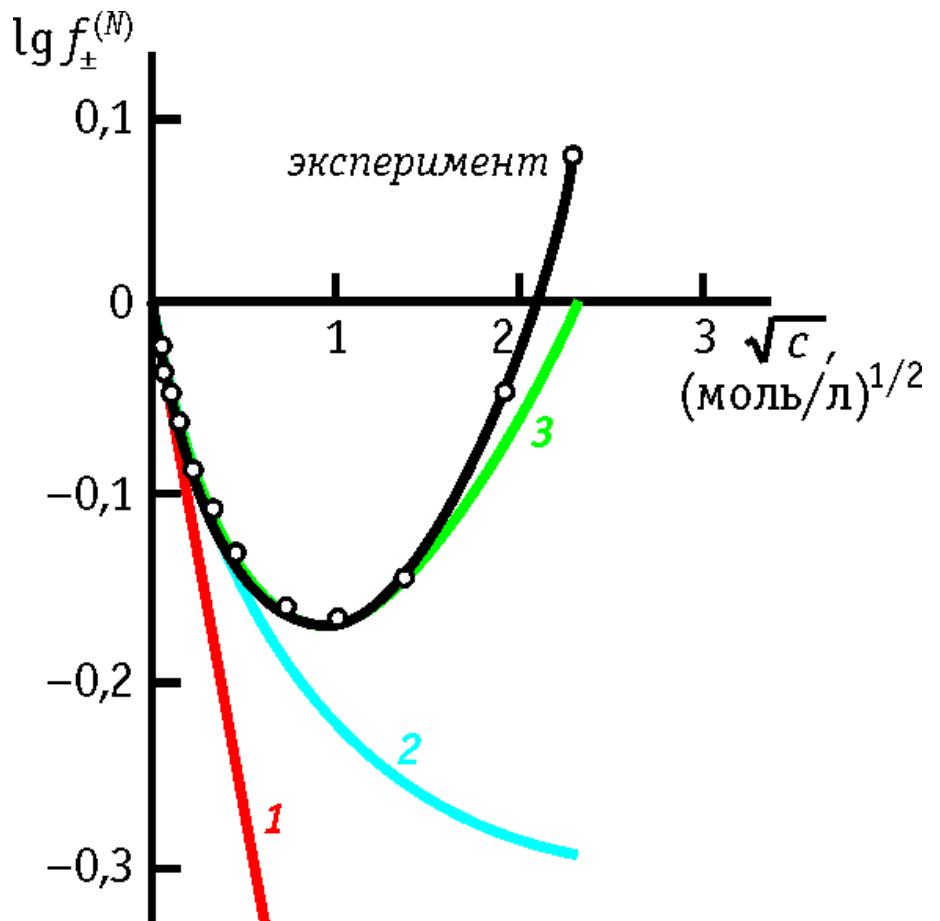
$$B = \frac{5.03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} [\text{м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot K^{1/2}]$$

3) Дополнительный эмпирический параметр

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

Ионная сила

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

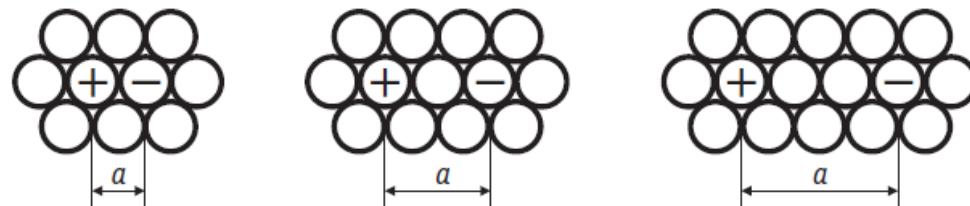


Эффективные радиусы

TABLE I

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

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



Радиусы:

кристаллографические,
стоксовые, эмпирические и т.д.

TABLE III

Mean ionic activity coefficient
Ionic concen.
Guggenheim-Lewis-Randall

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

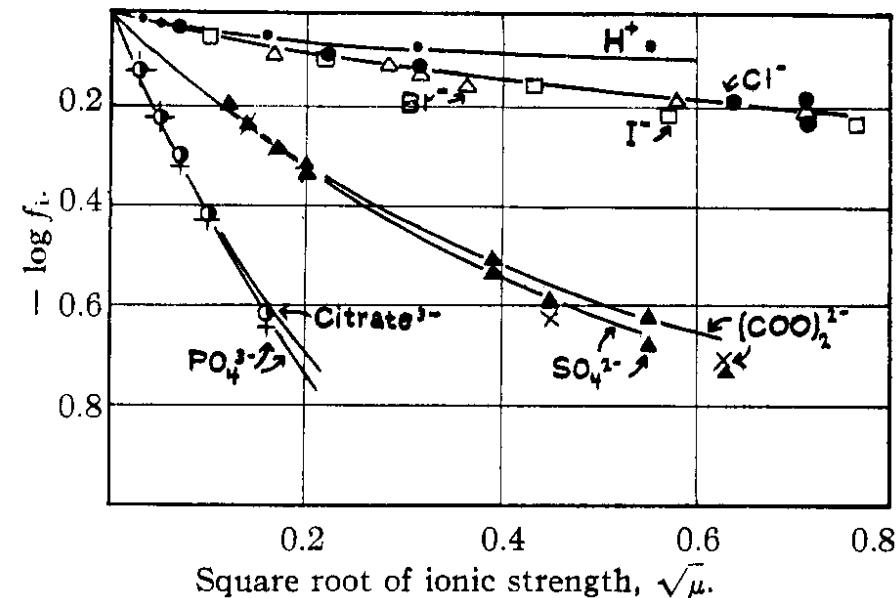


Fig. 1.—Individual activity coefficients of ions: drawn lines represent calculated values, with rounded a_i — figures given in Table I.

Handbook of Chemistry and Physics

Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances
Thermodynamic Properties as a Function of Temperature
Thermodynamic Properties of Aqueous Systems
Heat of Combustion
Electrical Conductivity of Water
Molar Conductivity of Aqueous HF, HCl, HBr, and HI
Equivalent Conductivity of Electrolytes in Aqueous Solution
Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution
Activity Coefficients of Acids, Bases, and Salts
Mean Activity Coefficients of Electrolytes as a Function of Concentration
Enthalpy of Dilution of Acids
Enthalpy of Solution of Electrolytes
Chemical Kinetic Data

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)



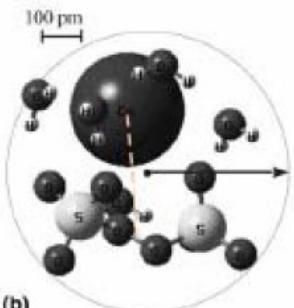
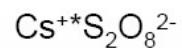
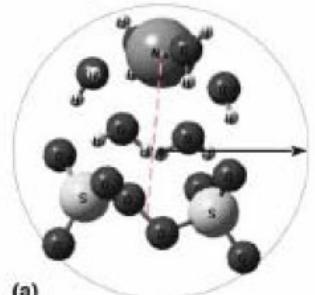
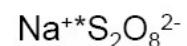
Sovlent-separated ion pairs
(SIP)



Sovlent-shared (SIP)

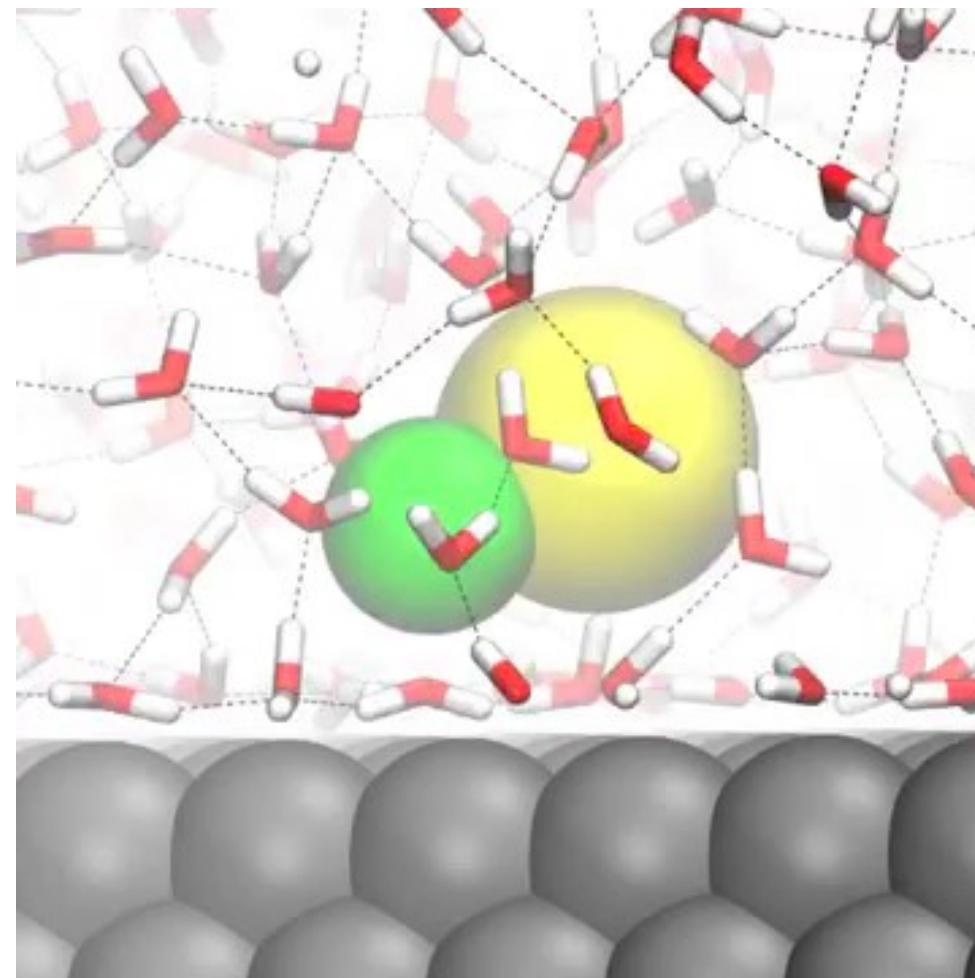


Sovlent-separated (2SIP)



Сольватно-разделенная пара

Сольватно-неразделенная пара



Экспериментальная диагностика - измерение
электропроводности

Ионная ассоциация

Н.Бъеррум (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 Поправка на ионную силу
неэлектростатической
природы

Домашнее задание - 2

Группа 1		Группа 2		Группа 3		Группа 4		Группа 5	
$m/mol\ kg^{-1}$	H_2SO_4	$m/mol\ kg^{-1}$	Na_2SO_4	$m/mol\ kg^{-1}$	NaI	$m/mol\ kg^{-1}$	HNO_3	$m/mol\ kg^{-1}$	KNO_3
0.001	0.804	0.001	0.886	0.001	0.965	0.001	0.965	0.001	0.964
0.002	0.740	0.002	0.846	0.002	0.952	0.002	0.952	0.002	0.950
0.005	0.634	0.005	0.777	0.005	0.928	0.005	0.929	0.005	0.924
0.010	0.542	0.010	0.712	0.010	0.904	0.010	0.905	0.010	0.896
0.020	0.445	0.020	0.637	0.020	0.874	0.020	0.875	0.020	0.860
0.050	0.325	0.050	0.529	0.050	0.827	0.050	0.829	0.050	0.797
0.100	0.251	0.100	0.446	0.100	0.789	0.100	0.792	0.100	0.735
0.200	0.195	0.200	0.366	0.200	0.753	0.200	0.756	0.200	0.662
0.500	0.146	0.500	0.268	0.500	0.722	0.500	0.725	0.500	0.546
1.000	0.125	1.000	0.204	1.000	0.734	1.000	0.730	1.000	0.444
2.000	0.119	2.000	0.155	2.000	0.823	2.000	0.788		
5.000	0.197	5.000		5.000	1.402	5.000	1.063		
10.000	0.527	10.000		10.000	4.011	10.000	1.644		
15.000	1.077	15.000		15.000		15.000	2.212		
20.000	1.701	20.000		20.000		20.000	2.607		

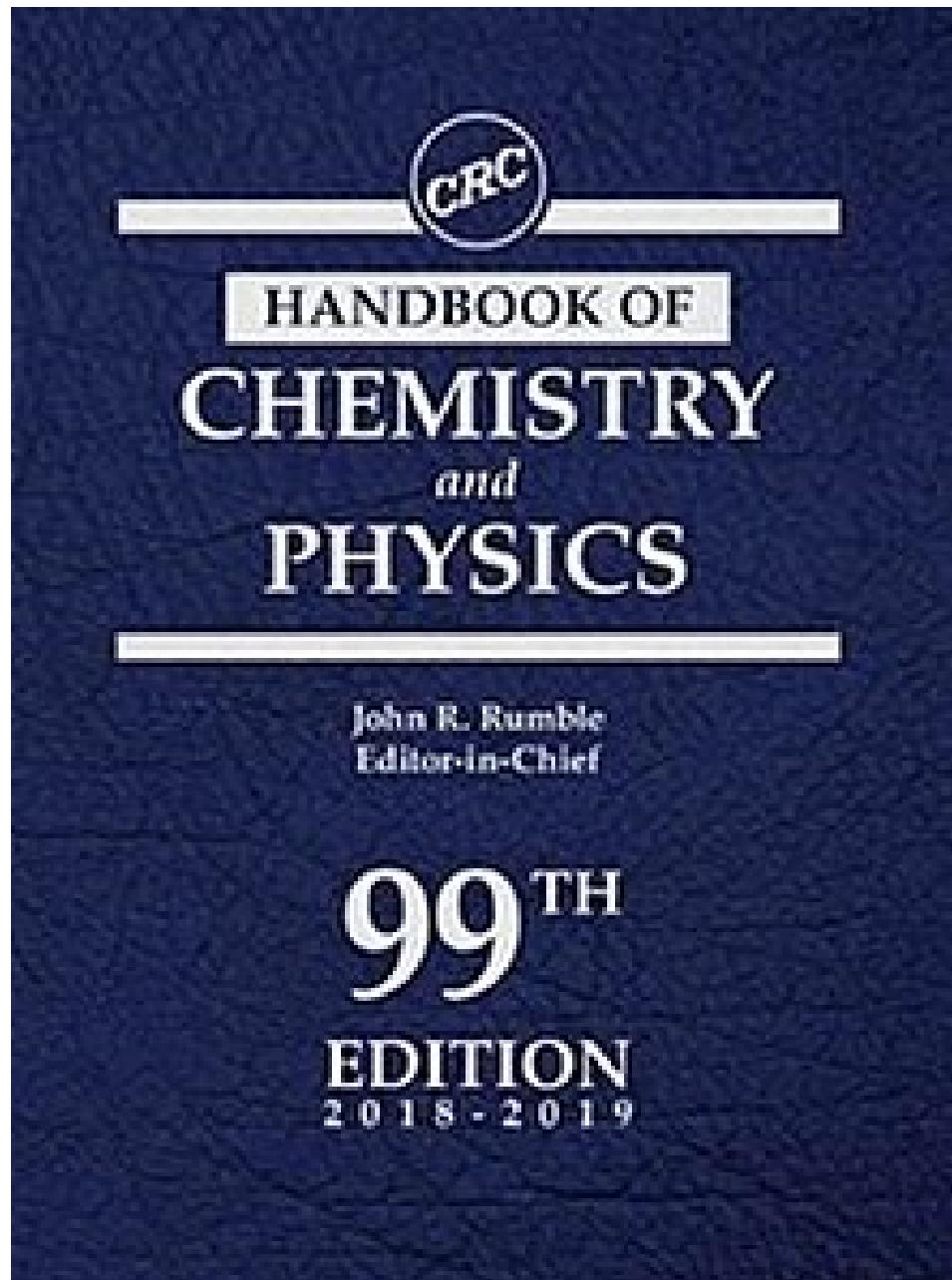
Приведены коэффициенты активности в водных растворах солей.

Определите параметр второго приближения теории Дебая-Хюкеля.

Проанализируйте величины параметра «а» с учетом сольватации ионов.

(получившиеся графики с пояснениями 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

$m/\text{mol kg}^{-1}$	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						

$m/\text{mol kg}^{-1}$	Cd(NO ₃) 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		