

# Вводные замечания

- определение электрохимии
- особенности заряженных межфазных границ
- важнейшие физические явления в электрохимических системах
- **как и зачем 411 группе предлагается изучать этот предмет**
- классификация конденсированных ионных систем
- равновесные свойства растворителей и растворов
- транспортные явления в растворах

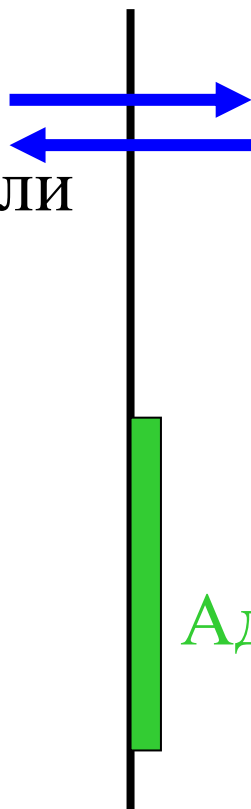
## определение электрохимии

- *Электрохимия*—это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

Составляющие электрохимических систем  
и важнейшие явления в них

электрод:

электронная или  
смешанная  
проводимость



Перенос электрона  
(electron transfer)



Массоперенос

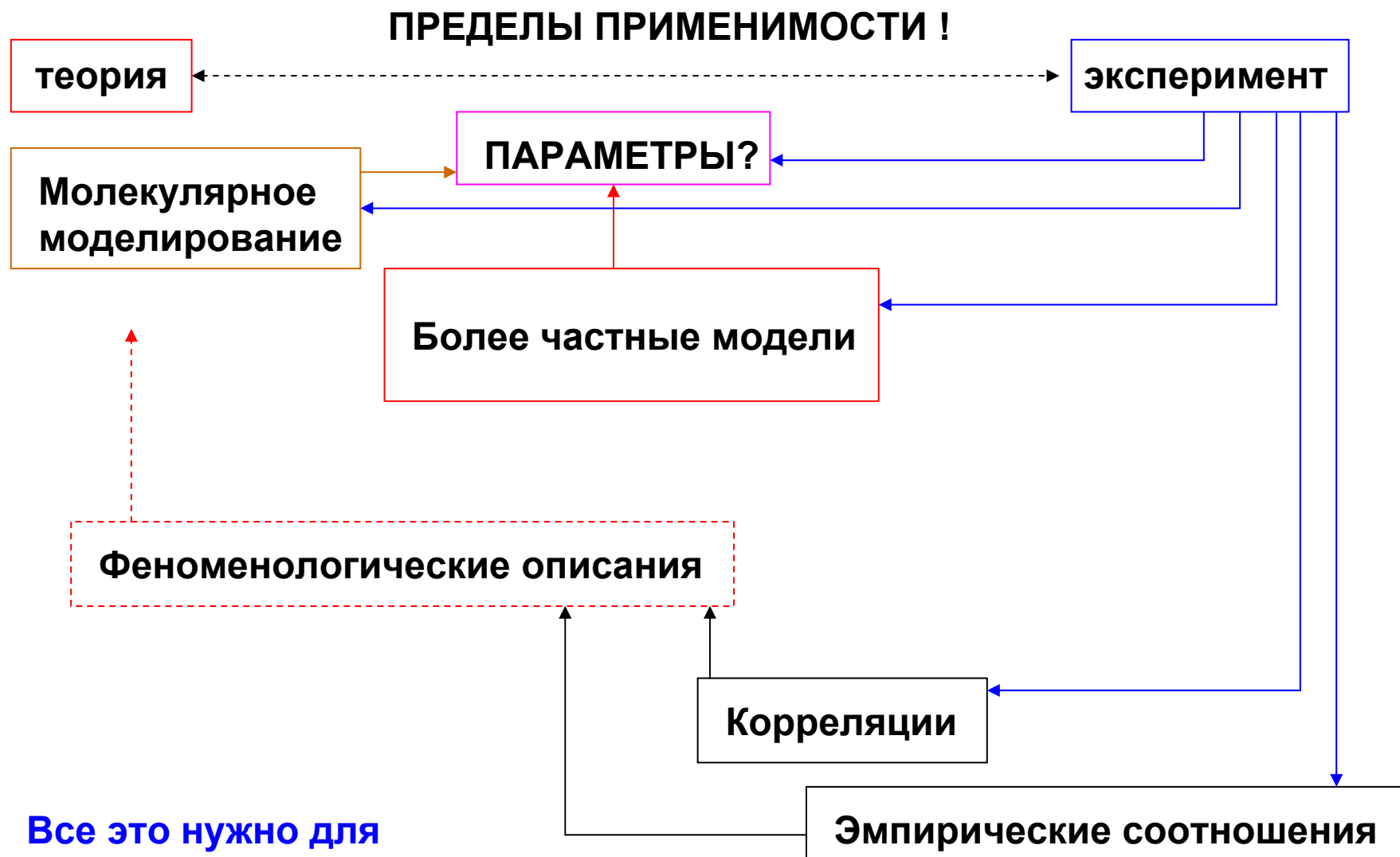
Адсорбция

Электролит:

ионная  
проводимость

Межфазная  
граница

Но на примере электрохимии можно понять общие принципы развития количественной науки для сложных систем



Все это нужно для  
реального прогнозирования

# Конденсированные ионные системы

Полярные растворители

Растворы электролитов

- водные и другие протонные
- апротонные
  - низкомолекулярных веществ
  - полиэлектролитов

Расплавы

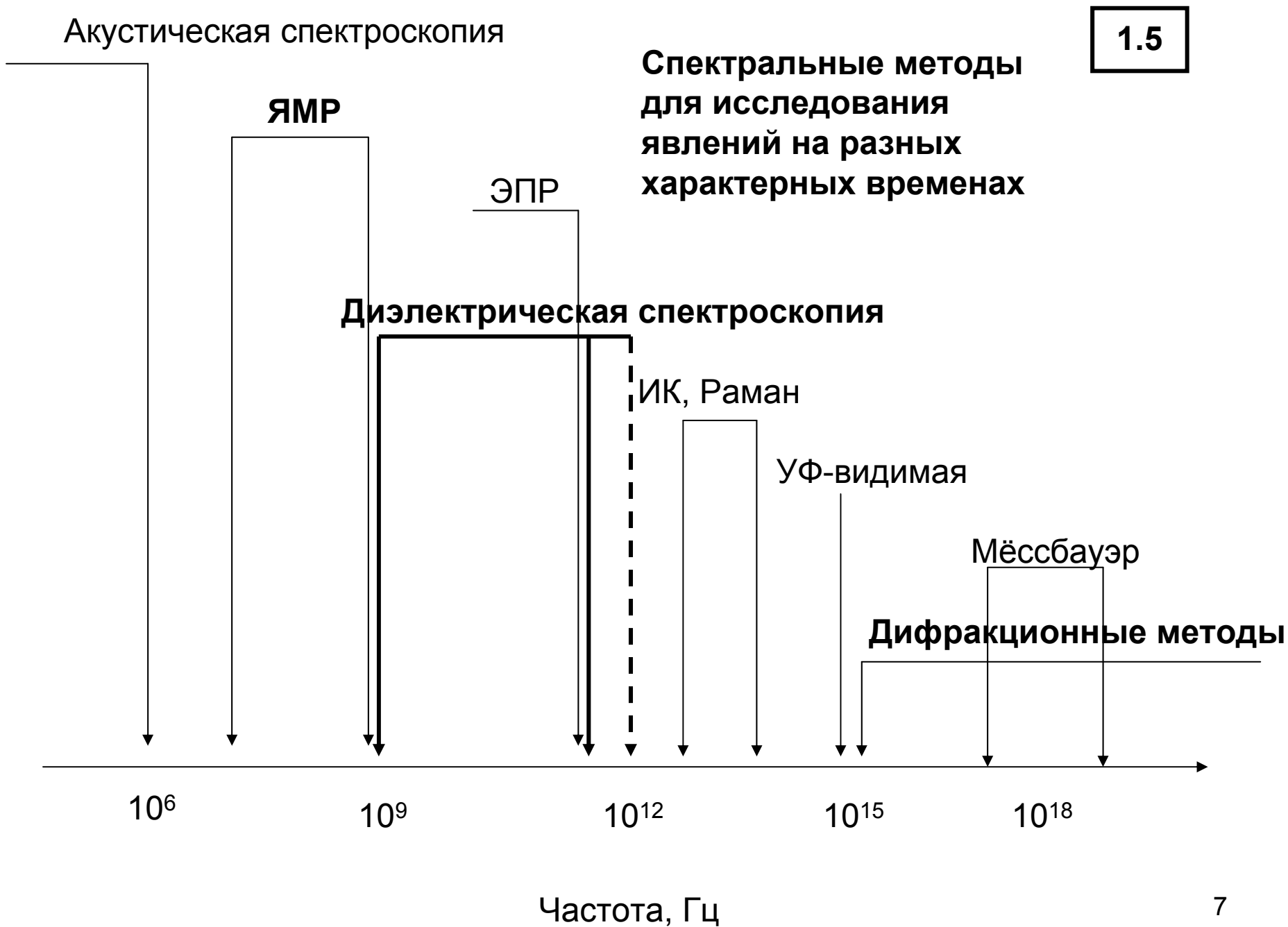
- высокотемпературные
  - неорганических солей (до ~1300 K)
  - оксидов (до ~2300 K)
- органические ионные жидкости (до 500 K)

# Полярные растворители

## Свойства растворителей

- область устойчивости жидкого состояния
- область термодинамической устойчивости  
(«окно» потенциалов)
- диэлектрическая проницаемость:
  - статическая ( $\epsilon$ )
  - оптическая ( $\epsilon_{\text{оп}}$  ( $\epsilon_{\infty}$ ) ;  $n^2$ )
- время (времена) релаксации

## Методы исследования полярных растворителей и растворов



## Диэлектрическая проницаемость

- П.Дебай, 1912 ...(газ)

поляризация среды  $\leftrightarrow$  поляризуемость  $\alpha$  и  
дипольный момент  $\mu$  молекулы

??? Упрощенное строение диэлектрика

??? Применимость приближений в широком интервале T

$$\left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

$\mu$  [1 D =  $10^{-18}$  ед. СГС =  $3.336 \cdot 10^{-30}$  Кл\*м]

$\alpha$  [нм<sup>3</sup>]: ф-ла Клаузиуса-Мосотти  $\alpha = a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$



# Диэлектрическая релаксация

- П.Дебай, 1935

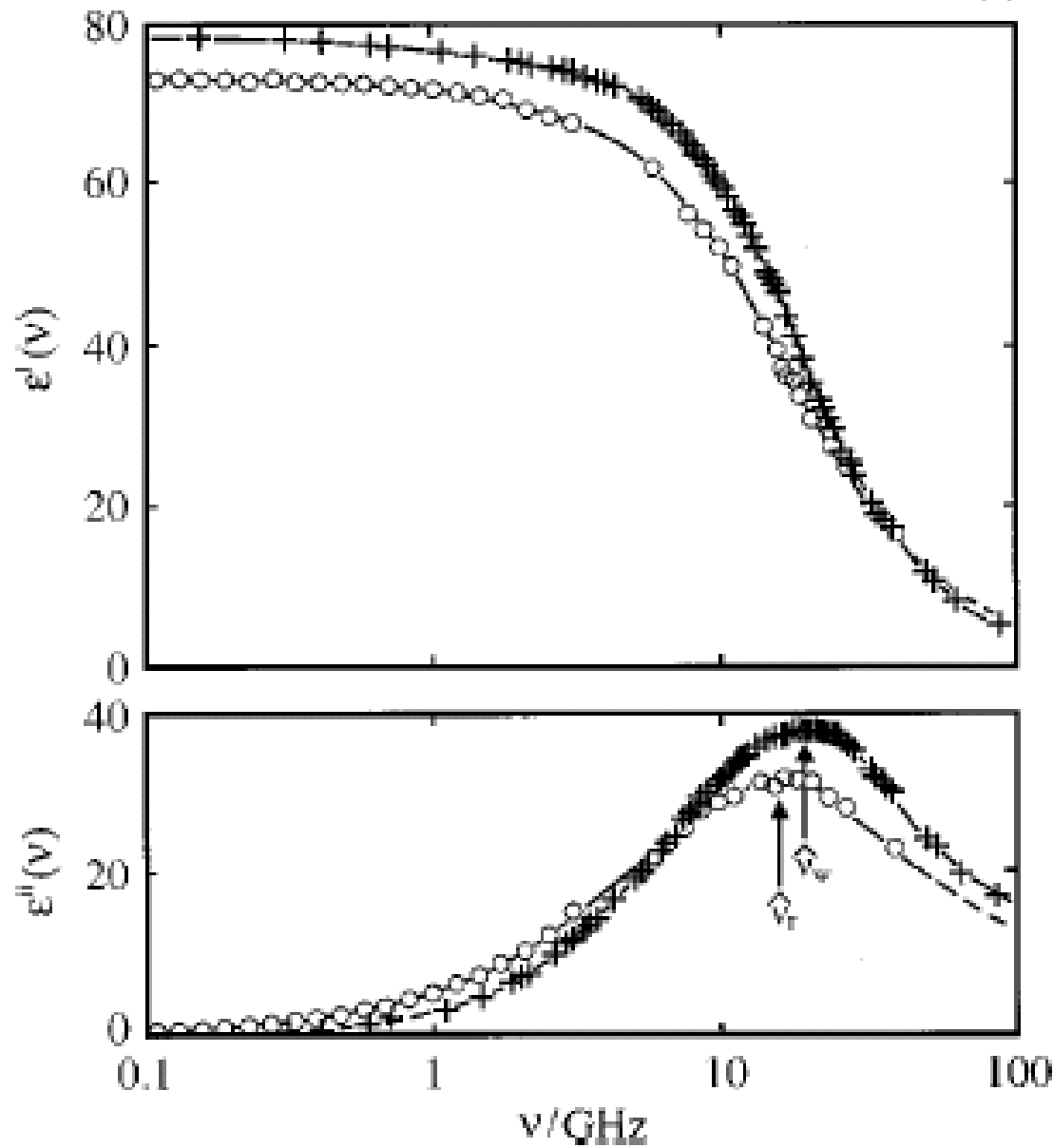
Поле спадает по закону  $\exp(-t/\tau)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$n^2$  ( $n$  – показатель преломления)

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 3

Оценка времени релаксации для  
Дебаевской жидкости:

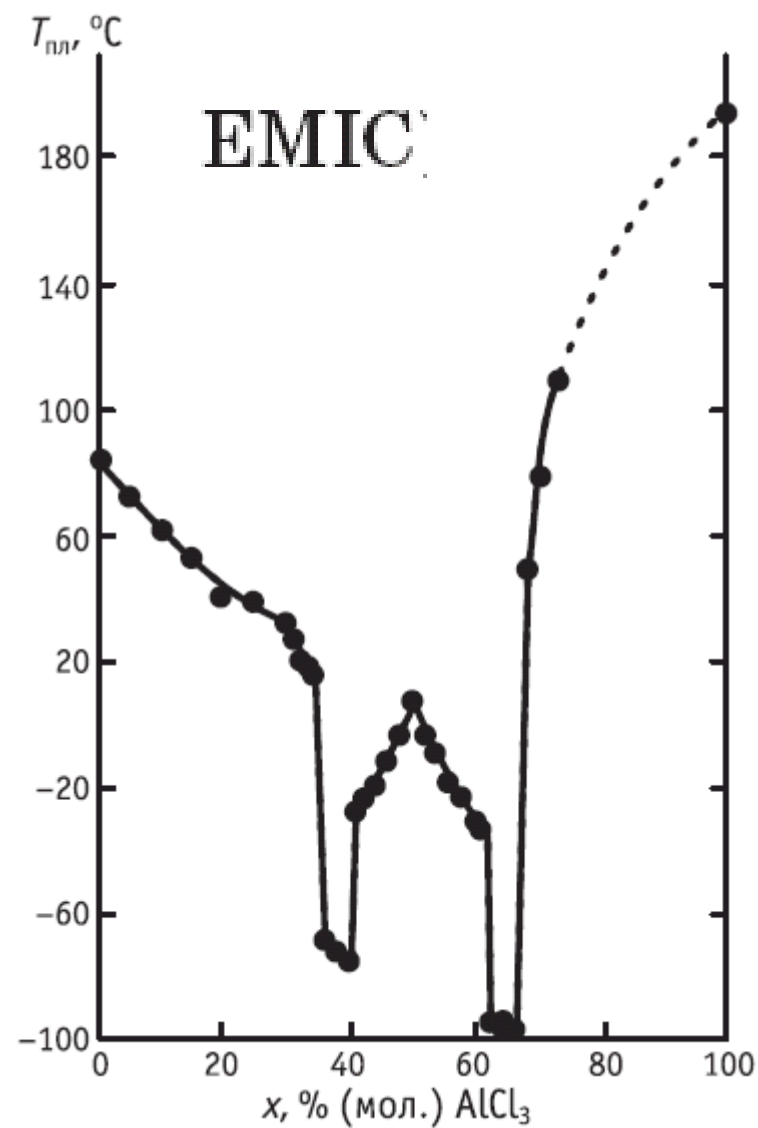
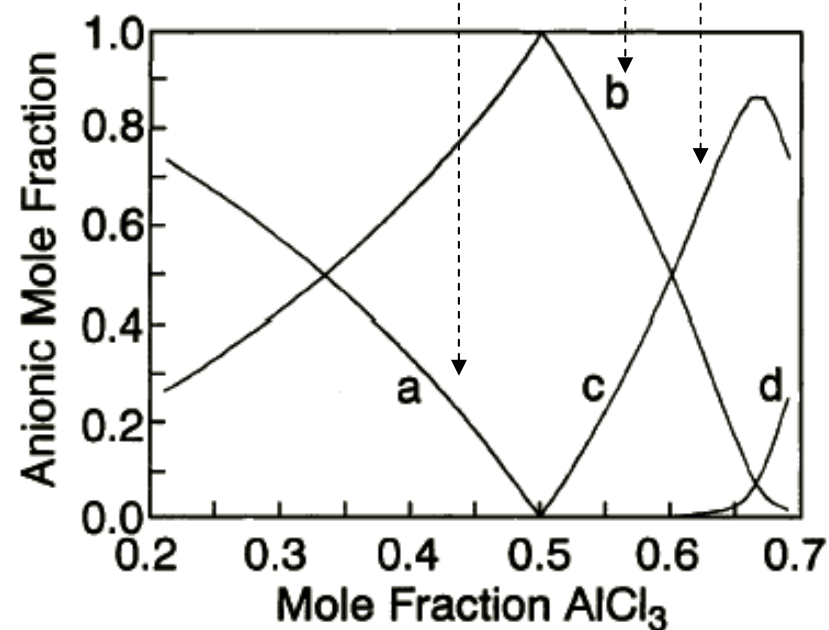


1. Частота максимума  
мнимой части  $\varepsilon(\omega)$

2. Макроскопическая  
вязкость

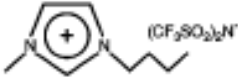




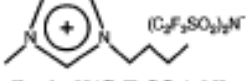
$$\tau \sim \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

# Ионные жидкости

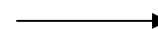


*Первое поколение*

# Room temperature ionic liquids (RTIL)

Entry	RTILs	$T_g$ /°C	$T_m$ /°C	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	$M$ / 10 <sup>-3</sup> molcm <sup>-3</sup>	$\eta$ /mPas	$D_+$ / 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_-$	$\sigma$ / 10 <sup>-3</sup> Scm <sup>-1</sup>	$A_{imp}$ / Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$A_{imp}/A_{NMR}$ /-	$C_{eff}$ / 10 <sup>-3</sup> molcm <sup>-3</sup>
1	 [bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	-87	-3	1.43	3.42	40	3.4	2.6	4.6	1.4	0.61	2.1
2	 [bmim][BF <sub>4</sub> ]	-83		1.20	5.30	75	1.8	1.8	4.5	0.85	0.64	3.4
3	 [bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	-78		1.21	4.81	58	2.2	1.9	3.8	0.80	0.52	2.5
4	 [bmim][PF <sub>6</sub> ]	-77	10	1.37	4.80	182	0.89	0.71	1.9	0.40	0.68	3.3
5	 [bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	-82 <sup>a</sup>	17	1.29	4.49	64	2.2	1.6	3.6	0.80	0.57	2.6
6	 [bmim][(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	-84		1.51	2.91	87	1.6	1.1	1.9	0.64	0.63	1.8

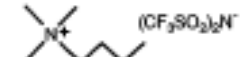
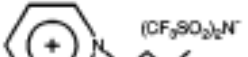
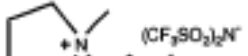




Высокая  
вязкость



Низкая  
электропроводность

Второе поколение

## Еще RTIL – много возможностей для варьирования свойств и трудоустройства органиков-синтетиков

7		-74	19	1.39	3.50	77	1.7	1.4	2.6	0.74	0.65	2.3
	$[(n-C_4H_9)(CH_3)_3N][(CF_3SO_2)_2N]$											
8		-76 <sup>a</sup>	26	1.44	3.47	49	2.8	2.2	4.0	1.2	0.63	2.2
	$[bpy][(CF_3SO_2)_2N]$											
9		-83	-15 <sup>b</sup>	1.39	3.29	60	2.2	1.8	3.4	1.0	0.70	2.3
	$[bmpro][(CF_3SO_2)_2N]$											
<hr/>												
10			26	1.57	4.15	31	5.8	3.3	11	2.5	0.76	3.1
	$[mmim][(CF_3SO_2)_2N]$											
11		-87 <sup>a</sup>	-18	1.51	3.87	27	6.2	3.7	11	2.7	0.75	2.9
	$[emim][(CF_3SO_2)_2N]$											
12		-81	-6	1.37	3.05	56	2.2	1.9	2.7	0.87	0.57	1.8
	$[C_6mim][(CF_3SO_2)_2N]$											
13		-80		1.31	2.77	71	1.5	1.5	1.6	0.59	0.54	1.5
	$[C_8mim][(CF_3SO_2)_2N]$											

Диэлектрическая спектроскопия показывает, что в ионных жидкостях есть не только ионы.

# электролитическая диссоциация

- осмотическое давление
- давление пара над раствором
- крио- и эбулиоскопия
- тепловой эффект нейтрализации
- кислотно-основной катализ и электропроводность

М.Фарадей, 1833



Р.Клаузиус, 1857

С. Аррениус, 1887:

- спонтанная диссоциация при растворении
- неполная диссоциация
- применимость закона действующих масс

Закон разведения  
В.Оствальда

Теория кислот и  
оснований  
Я. Брэнстеда

Ионное произведение  
воды (Ф.Кольрауш,  
А.Гейдвайлер, 1894)

«акцепторные» и  
«донорные» числа

Спектроскопические  
методы

**Но не ясны причины диссоциации**



## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ**

Ион-дипольное —————→ *Сольватация*

Ион-ионное       -----> *Ионная ассоциация*

(Диполь-дипольное)       -----> *(Агрегация растворителя)*

# энергия кристаллической решетки

(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

М. Борн, 1919: ионный кристалл, заряды ионов  $z_1$  и  $z_2$

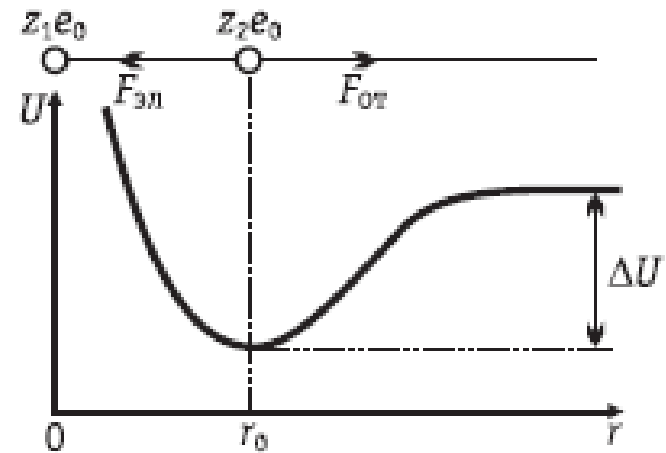
$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

$$\Sigma F = -\frac{dU}{dr}; \quad \Sigma F(r_0) = 0$$

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

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние



оценивается из данных  
по сжимаемости



## 2.3

Метод циклов  $\longrightarrow$  Цикл Борна-Габера

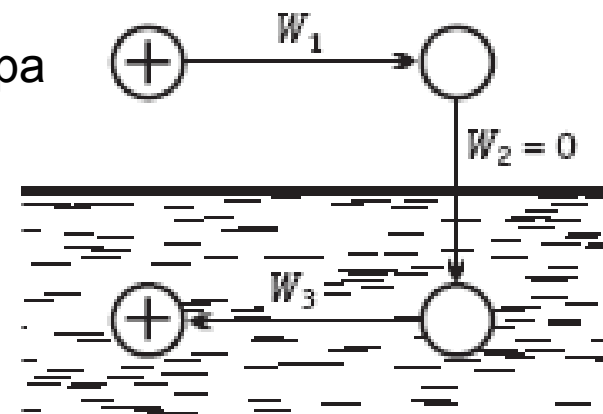
М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45

Ион – сфера

Среда – континуум,  $\varepsilon$

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности



$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

## 2.4

## Реальная и химическая энергии сольватации

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

- из термодинамического цикла

-масс-спектрометрия  
(реперный ион  $\text{H}^+$ )

- исправленный Борн

- диэлектрическая полость

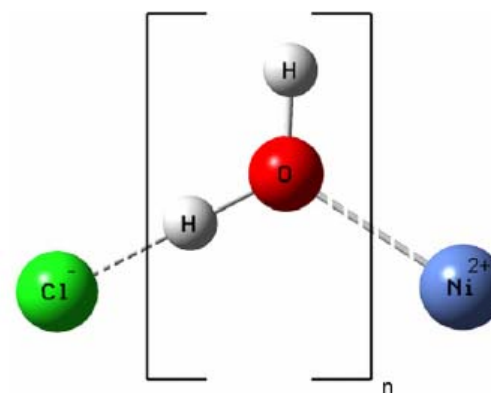
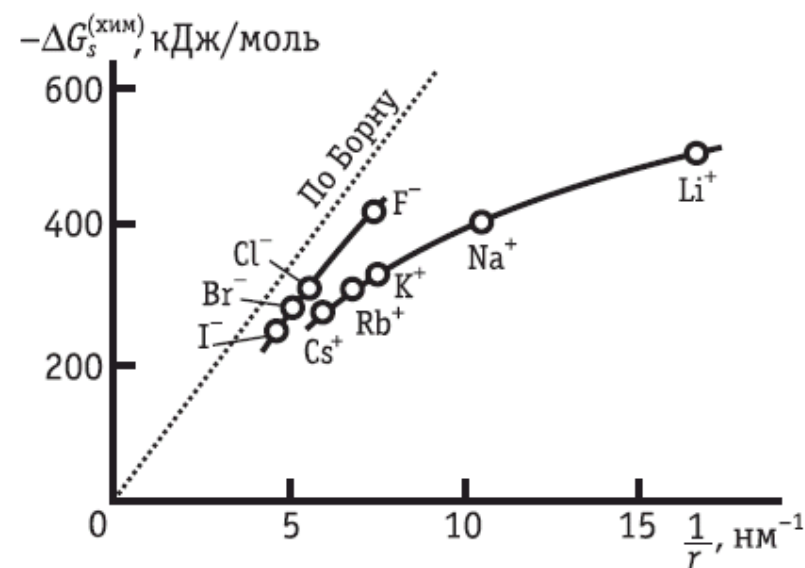
- пониженная  $\varepsilon$

- форма иона

- оценки из энергий сольватации соли

- «молекулярные» расчеты

- энергии переноса



~0.1 В  
для воды

TABLE VIII. Standard intrinsic hydration free energies  $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$  of the alkali and halide ions calculated from MD simulations using reoptimized ion–solvent Lennard-Jones interaction parameter sets. The reported results correspond to hydration free energies  $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$  (including error estimates; Sec. II E) calculated at 298.15 K and constant pressure (NPT<sub>s</sub> conditions; Sec. II C; 1 bar). The ion–solvent Lennard-Jones interaction parameters are those of sets L, M, and H together with the SPC water model (Ref. 73), or L<sub>E</sub>, M<sub>E</sub>, and H<sub>E</sub> together with the SPC/E water model (Ref. 76) (Table I). The simulations were performed using the LS scheme with  $N_S = 1024$ . The evaluation of the correction terms  $\Delta G_{\text{cor}}$  (Sec. II F) relied on  $R_I = R_{\text{mean}}$ . More details on these calculations can be found in supplementary material S2 (Ref. 161).

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>−</sup>	Cl <sup>−</sup>	Br <sup>−</sup>	I <sup>−</sup>
Set	$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$ [kJ mol <sup>−1</sup> ]								
L	−526.5 ± 0.8	−420.4 ± 0.8	−348.9 ± 0.9	−325.1 ± 0.9	−302.0 ± 1.0	−434.8 ± 1.1	−310.1 ± 1.1	−282.6 ± 1.2	−245.3 ± 1.4
M	−501.2 ± 0.9	−395.7 ± 0.9	−323.1 ± 0.9	−300.7 ± 1.0	−277.4 ± 1.0	−458.4 ± 1.1	−334.6 ± 1.1	−308.0 ± 1.1	−270.5 ± 1.2
H	−475.2 ± 0.9	−370.4 ± 0.9	−298.8 ± 1.0	−275.5 ± 1.0	−251.8 ± 1.1	−484.6 ± 1.1	−359.6 ± 1.2	−333.0 ± 1.2	−295.4 ± 1.2
L <sub>E</sub>	−525.2 ± 0.9	−420.0 ± 1.0	−348.0 ± 1.1	−325.3 ± 1.1	−301.9 ± 1.1	−433.4 ± 1.4	−309.5 ± 1.4	−282.6 ± 1.4	−244.8 ± 1.5
M <sub>E</sub>	−500.6 ± 1.0	−395.4 ± 1.0	−322.4 ± 1.0	−300.4 ± 1.2	−276.4 ± 1.2	−458.2 ± 1.1	−333.4 ± 1.3	−306.7 ± 1.2	−269.3 ± 1.6
H <sub>E</sub>	−475.1 ± 1.0	−369.8 ± 1.0	−298.5 ± 1.1	−275.4 ± 1.3	−252.0 ± 1.4	−484.3 ± 1.2	−358.7 ± 1.4	−332.5 ± 1.3	−295.1 ± 1.3

475

365

295

275

250

465

340

315

275

Феноменология (см. в связи с задачей):

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1991, 87(18), 2995–2999

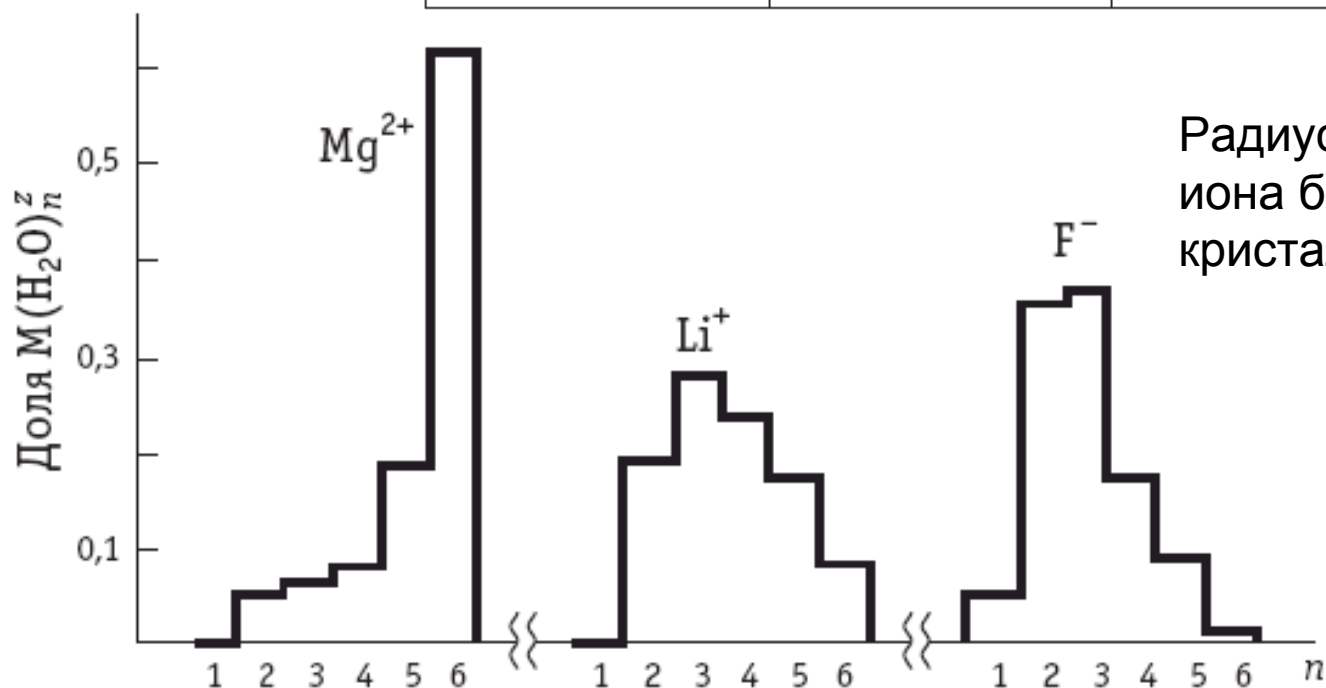
## Thermodynamics of Solvation of Ions

### Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K

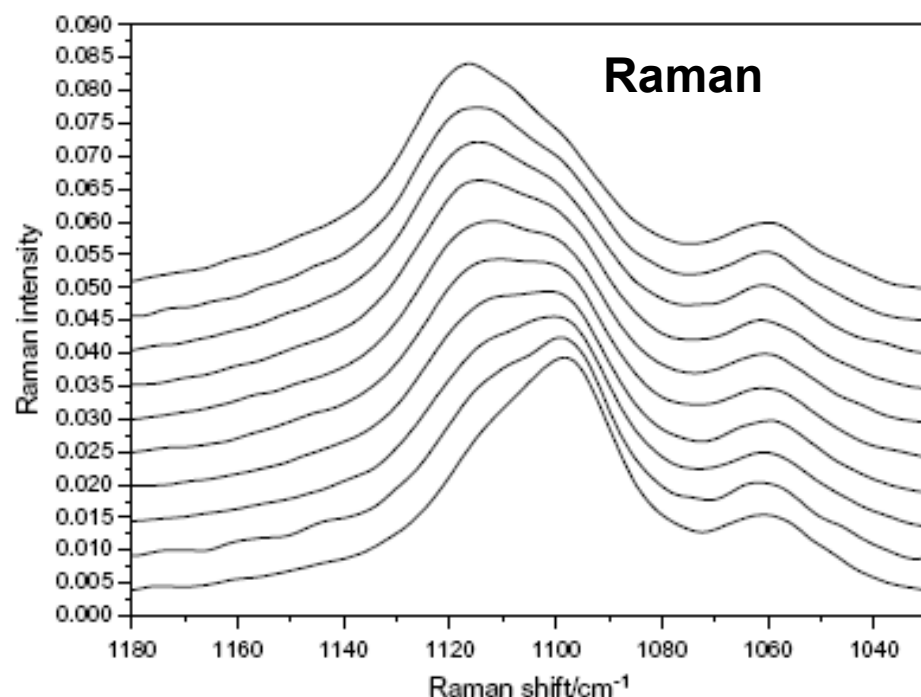
Yizhak Marcus

## Числа сольватации (в частности, гидратации)

Спектроскопия	$n_h$	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
	$\leq 4$	Li	Be	—
Моделирование (МД, квантовая Химия)	4...6	Na	Ca	—
	6	—	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	8...9	—	—	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu

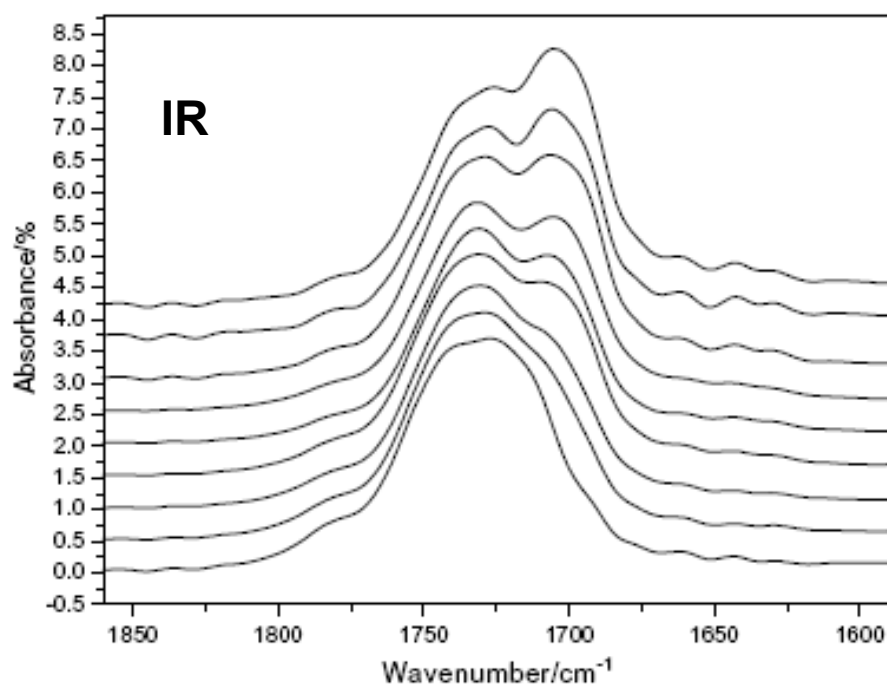


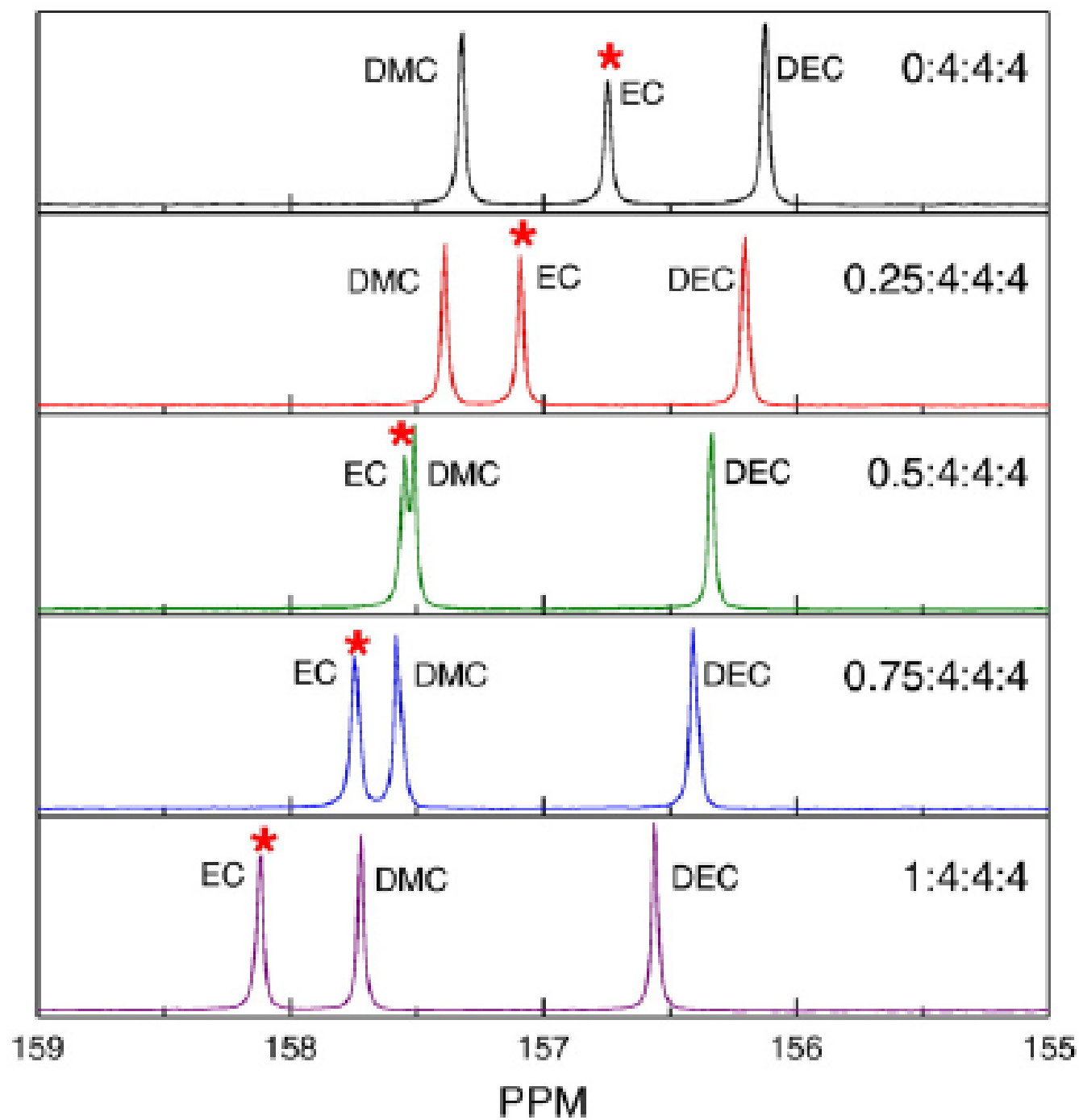
## Сольватация: колебательная спектроскопия



0 ... 3.6 m LiBF<sub>4</sub> в DMCC

*N,N*-dimethylcarbamoyl chloride





**Сольватация – ЯМР**

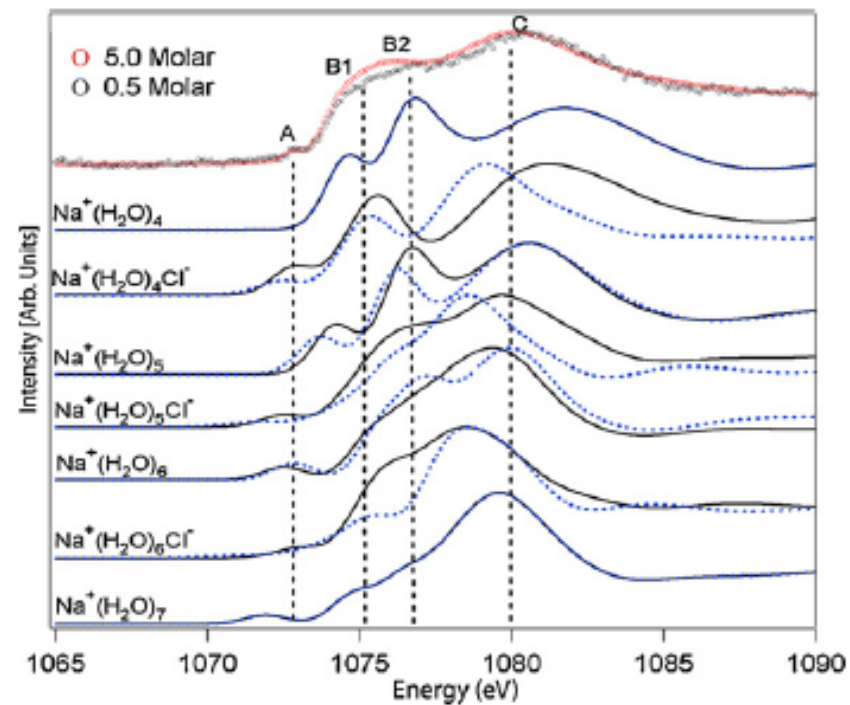
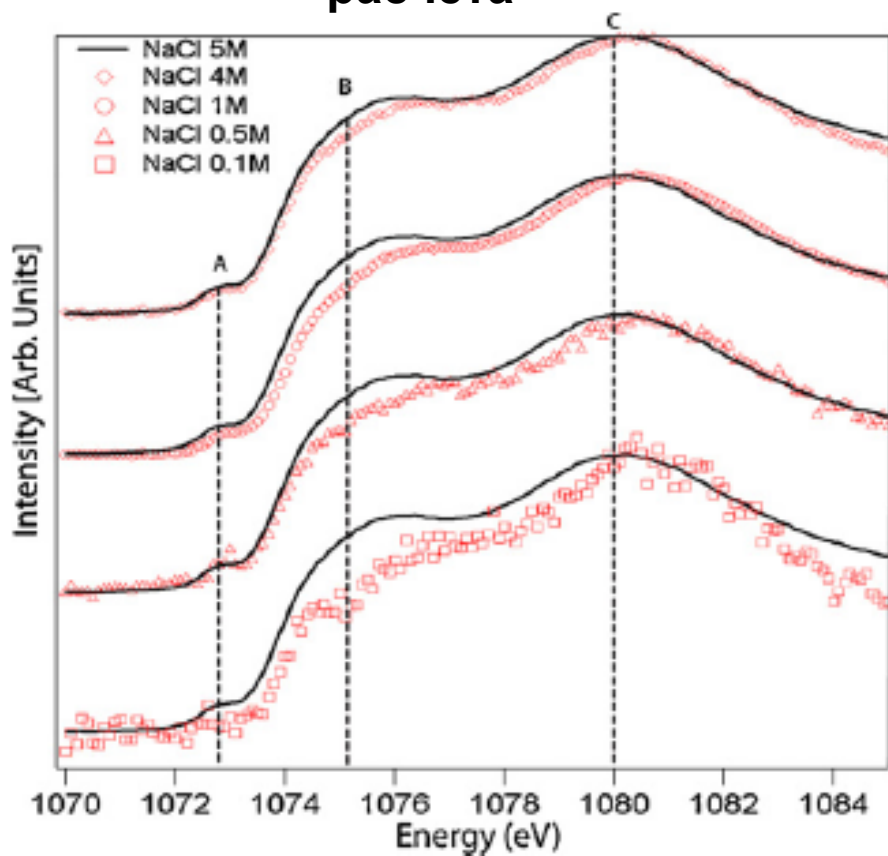
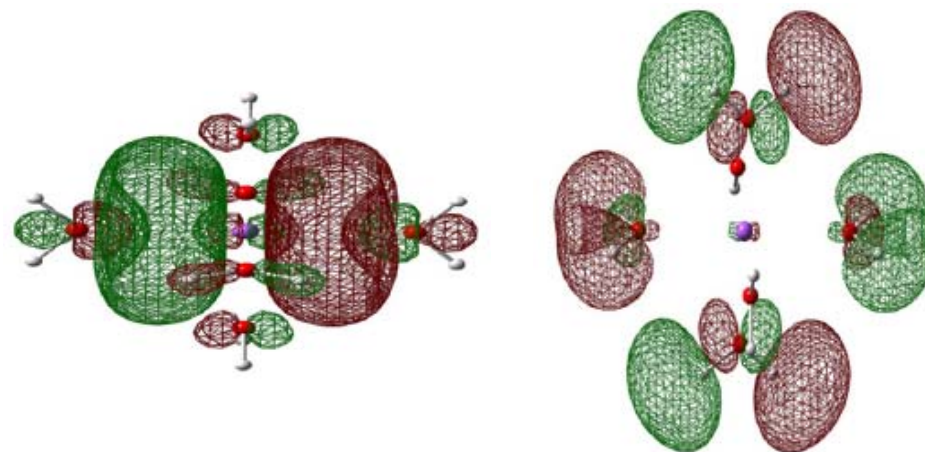
**( $^{13}\text{C}$ , карбонил,  
LiPF<sub>6</sub>:DMC:EC:DEC)**

**Селективная  
сольватация!**

# Сольватация: XAS, Na<sup>+</sup> K-edge

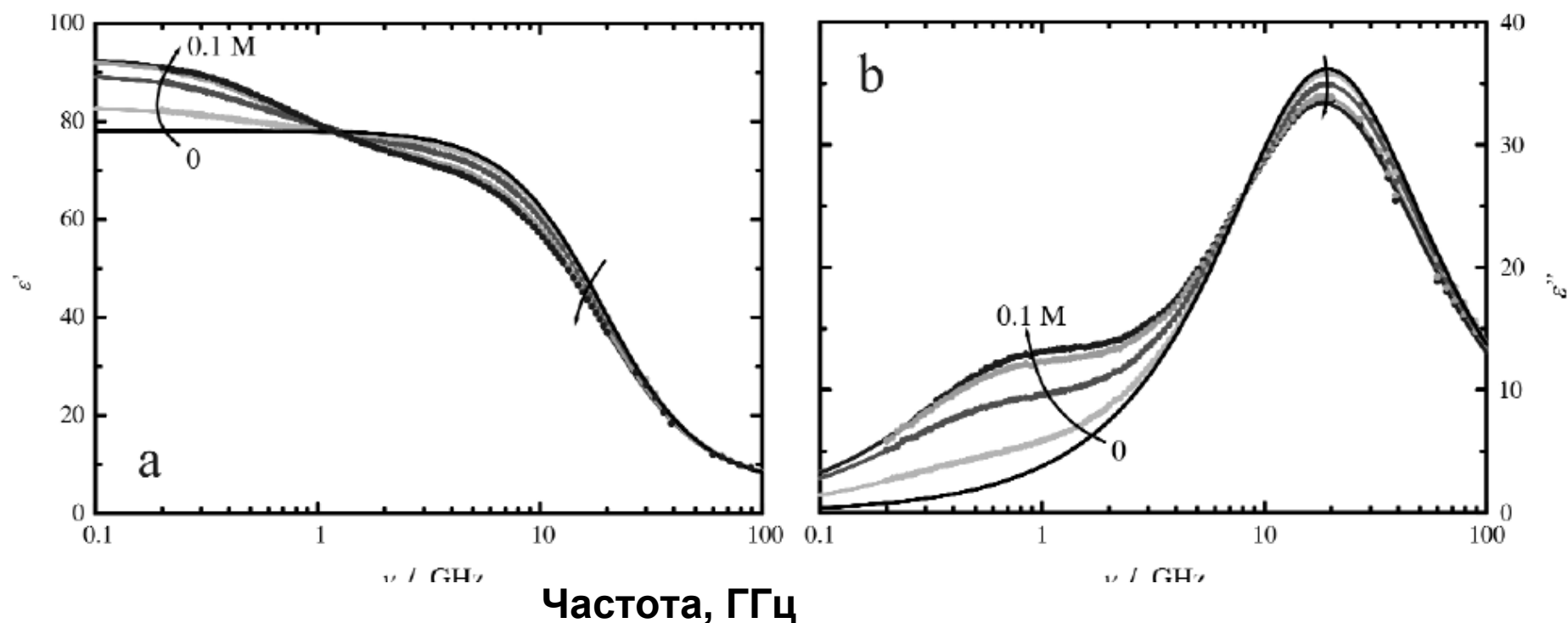
эксперимент

Сопоставление с  
разными версиями  
расчета



Richard Buchner

# What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association?\*



*Pure Appl. Chem.*, Vol. 80, No. 6, pp. 1239–1252, 2008.

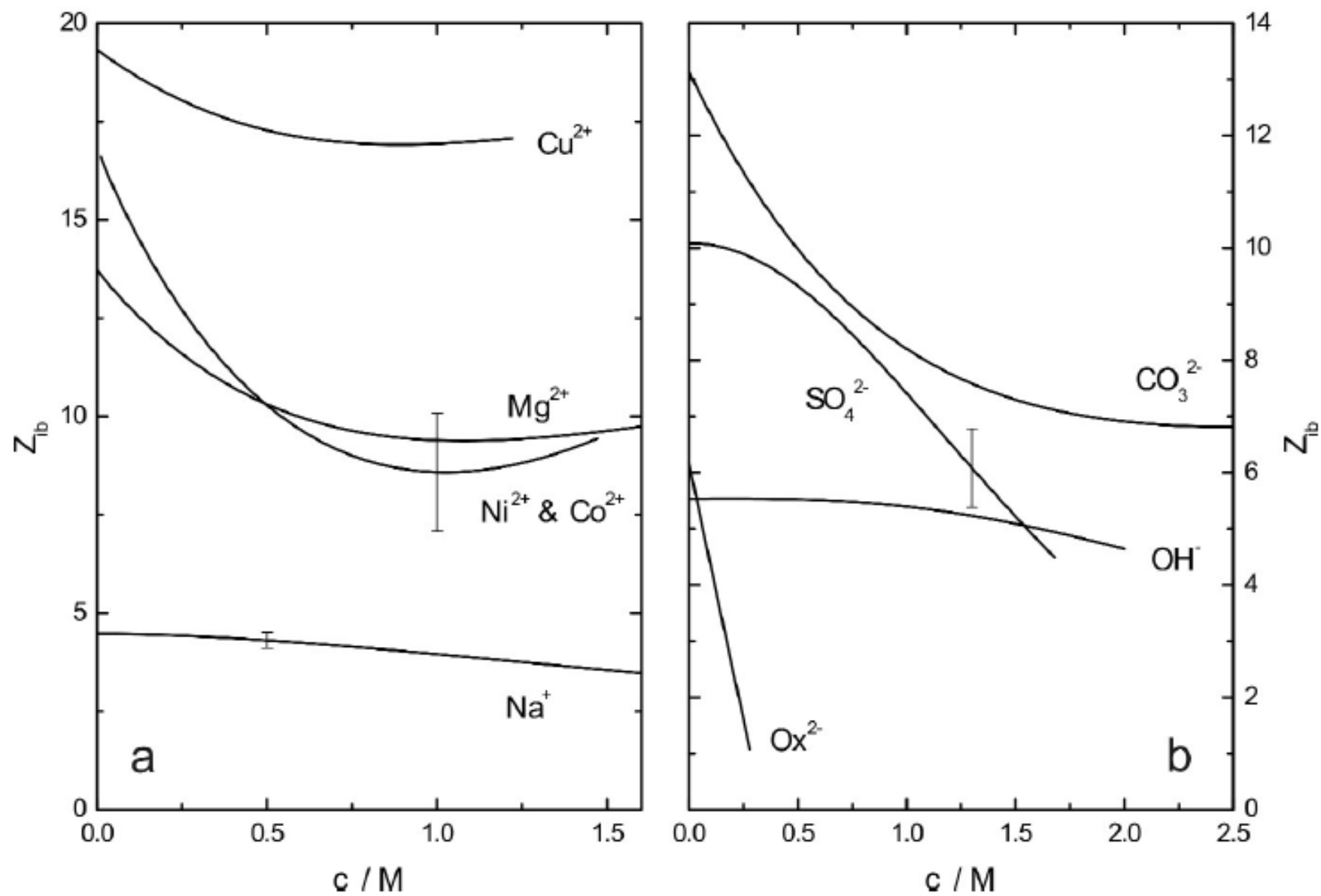


## Числа гидратации по данным диэлектрической спектроскопии

Effective hydration numbers,  $Z_{ib}(0)$ , and coordination numbers,  $CN$ , of inorganic ions at infinite dilution and 25 °C.

Cation	$Z_{ib}(0)$	$CN$	Ref.	Anion	$Z_{ib}(0)$	$CN$	Ref.
$Li^+$	8–12	4	[31]	$Cl^-$	0	6	[13]
$Na^+$	4.5	6	[13]	$Br^-$	0	6–8	[29]
$K^+$	0	8	[32]	$I^-$	0	8–9	[29]
$Cs^+$	0	8	[32]	$ClO_4^-$	0	6–7	[29]
$Mg^{2+}$	14	6	[19]	$NO_3^-$	0	6–9	[29]
$Co^{2+}$	17	6	[33]	$SCN^-$	0		[29]
$Ni^{2+}$	17	6	[33]	$OH^-$	5.5	6–8	[13]
$Cu^{2+}$	19	6	[34]	$SO_4^{2-}$	10	7–12	[13]
$Al^{3+}$	30	6	[14]	$CO_3^{2-}$	13		[13]

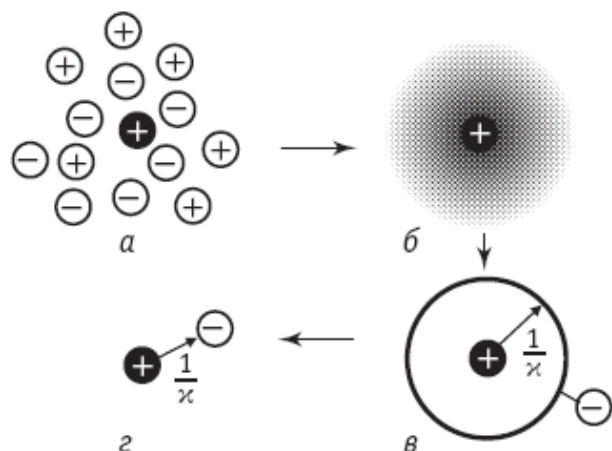
**Зависимости чисел гидратации от концентрации по данным  
диэлектрической спектроскопии**



## Теория Дебая-Хюккеля (1923)

## Ионная атмосфера

Коэффициенты активности  
Растворимость



Потенциал на расстоянии  
 $r$  от центрального иона

объемная  
плотность  
заряда

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

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Изменение  
энергии  
центрального  
иона из-за

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

взаимодействия с ионной атмосферой

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

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)

## Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

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

1 - первое приближение (предельный закон Дебая-Хюккеля)

ионная  
сила  
раствора

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

2 – второе приближение

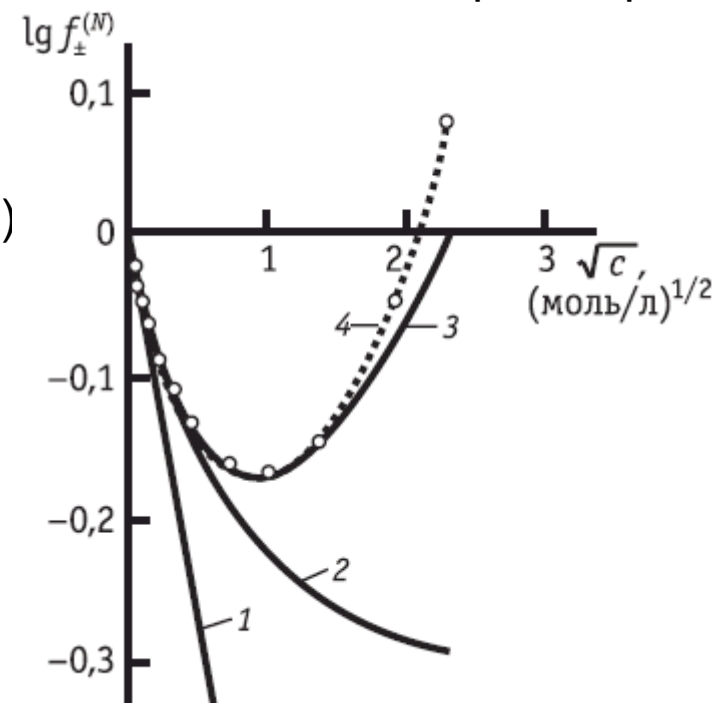
(параметр  $a$  – расстояние между центрами ионов)

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

3 - третье приближение

(эмпирический параметр  $C$ )

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



## Константа ионной ассоциации

Н.Бьеррум, 1926

Между центральным ионом  $i$  и соседями  $j$  нет ионной атмосферы

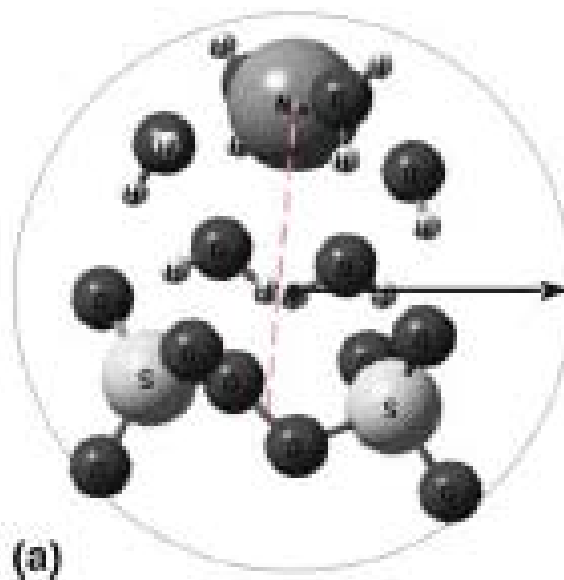
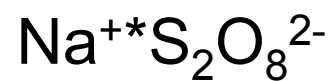
$$c_j = c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}\right)$$

Вероятность найти  $j$  на поверхности сферы радиуса  $r$

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

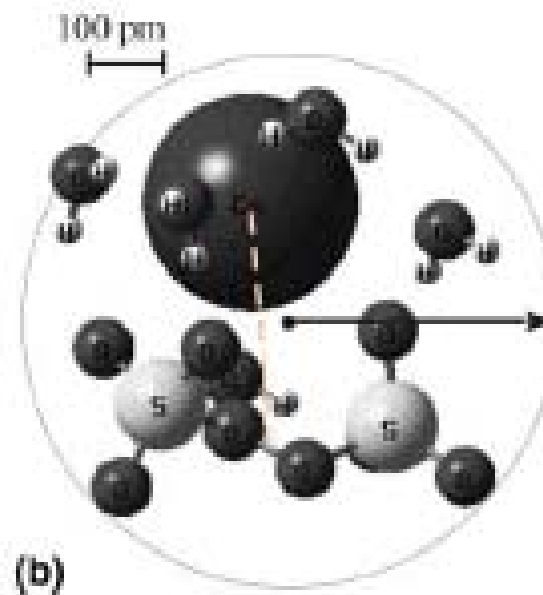
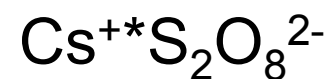
Р.М.Фуосс, 1958

$$K_{ac} = \frac{4000\pi a^3 N_A}{3} \exp\left(-\frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kTa}\right)$$



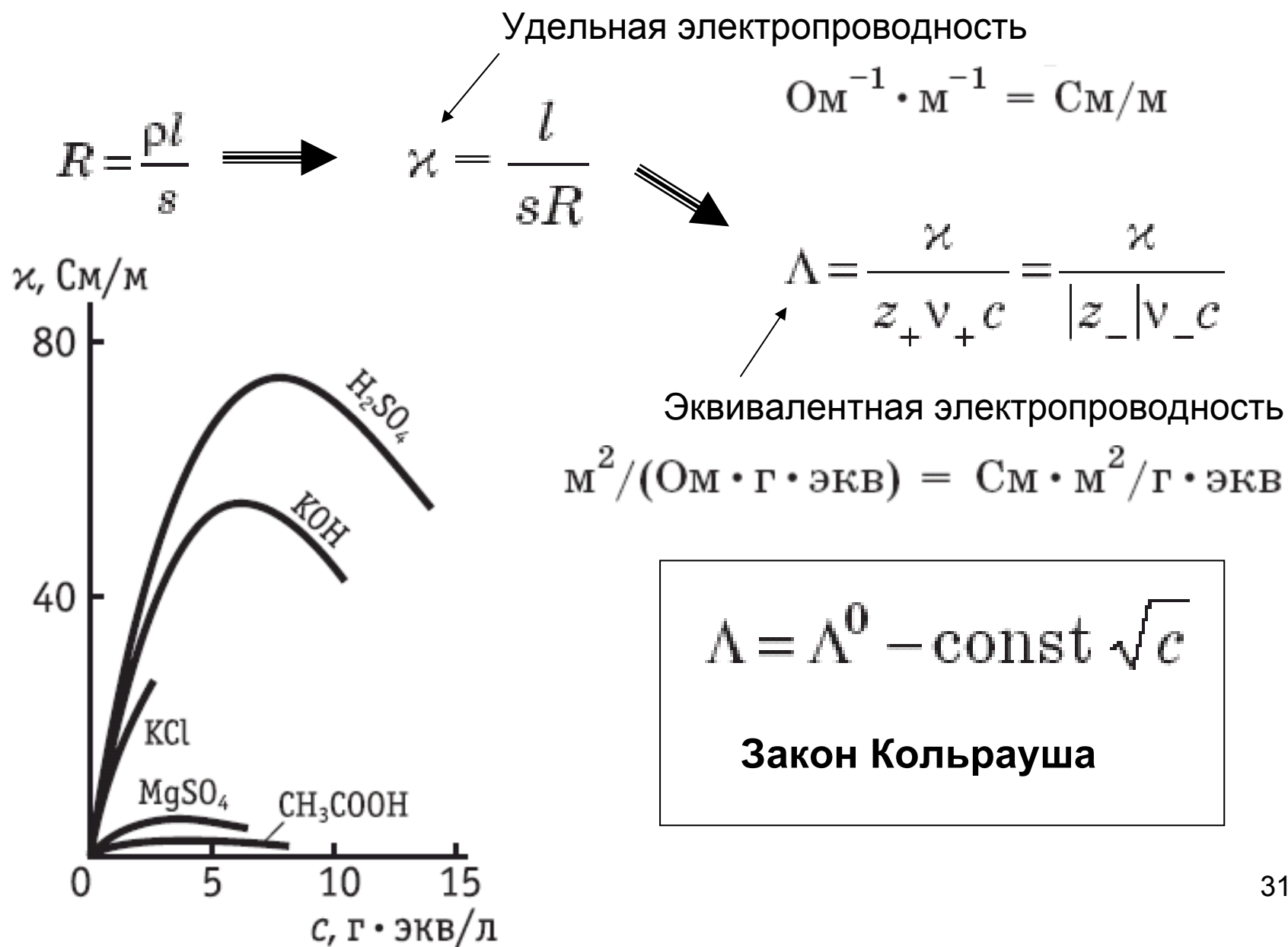
Сольватно-разделенная пара

(внешнесферная ассоциация –  
-только электростатические  
взаимодействия)



Сольватно-неразделенная пара

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



## Ионные электропроводности (подвижности)

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

↓

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

предельные электропроводности

Сильные электролиты:

$$\lambda_+ = Fu_+$$

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

$$\lambda_- = Fu_-$$

↑

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

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

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

↑

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

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

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского 32



## Предельные ионные эквивалентные электропроводности

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
$\text{H}^+$	225	315	349,8	441,4	630
$\text{OH}^-$	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
$\text{Li}^+$	19,4	32,8	38,7	58,0	115
$\text{Na}^+$	26,5	42,8	50,1	73,7	145
$\text{K}^+$	40,7	63,9	73,5	103,5	195
$\text{Rb}^+$	43,9	66,5	77,8	108,6	—
$\text{Cs}^+$	44,0	67,0	77,3	107,5	—

## 4.5, 4.6

# Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r} \quad \leftarrow \text{Сила, действующая на ион: } |z_i| e_0 X$$

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

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

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

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  $X - \Delta X$   $\longrightarrow$

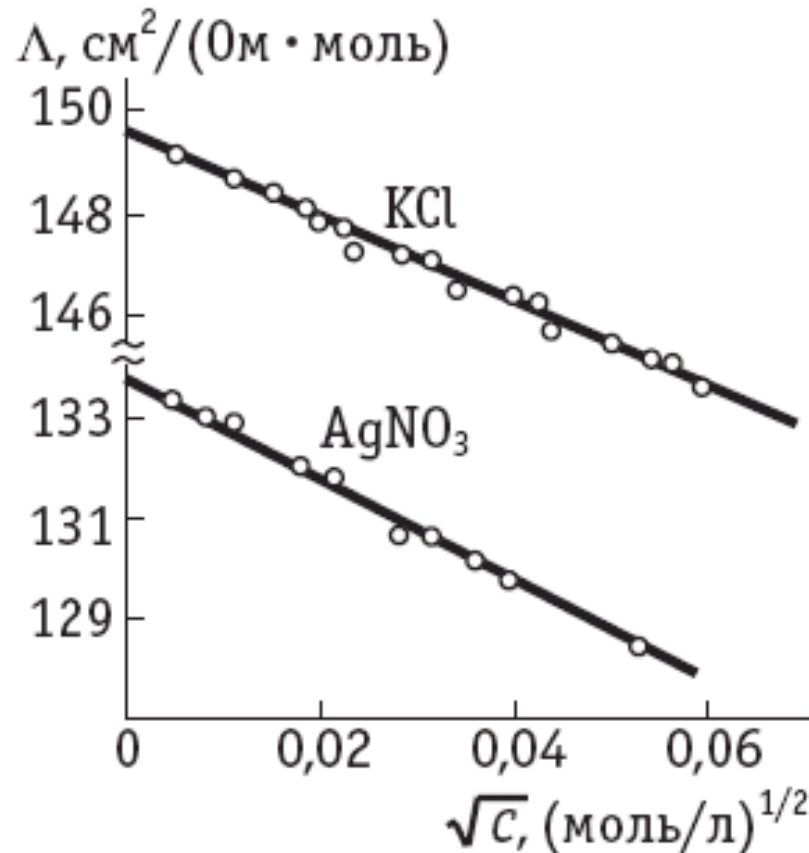
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_i \sqrt{c}) \left( 1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

## 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

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

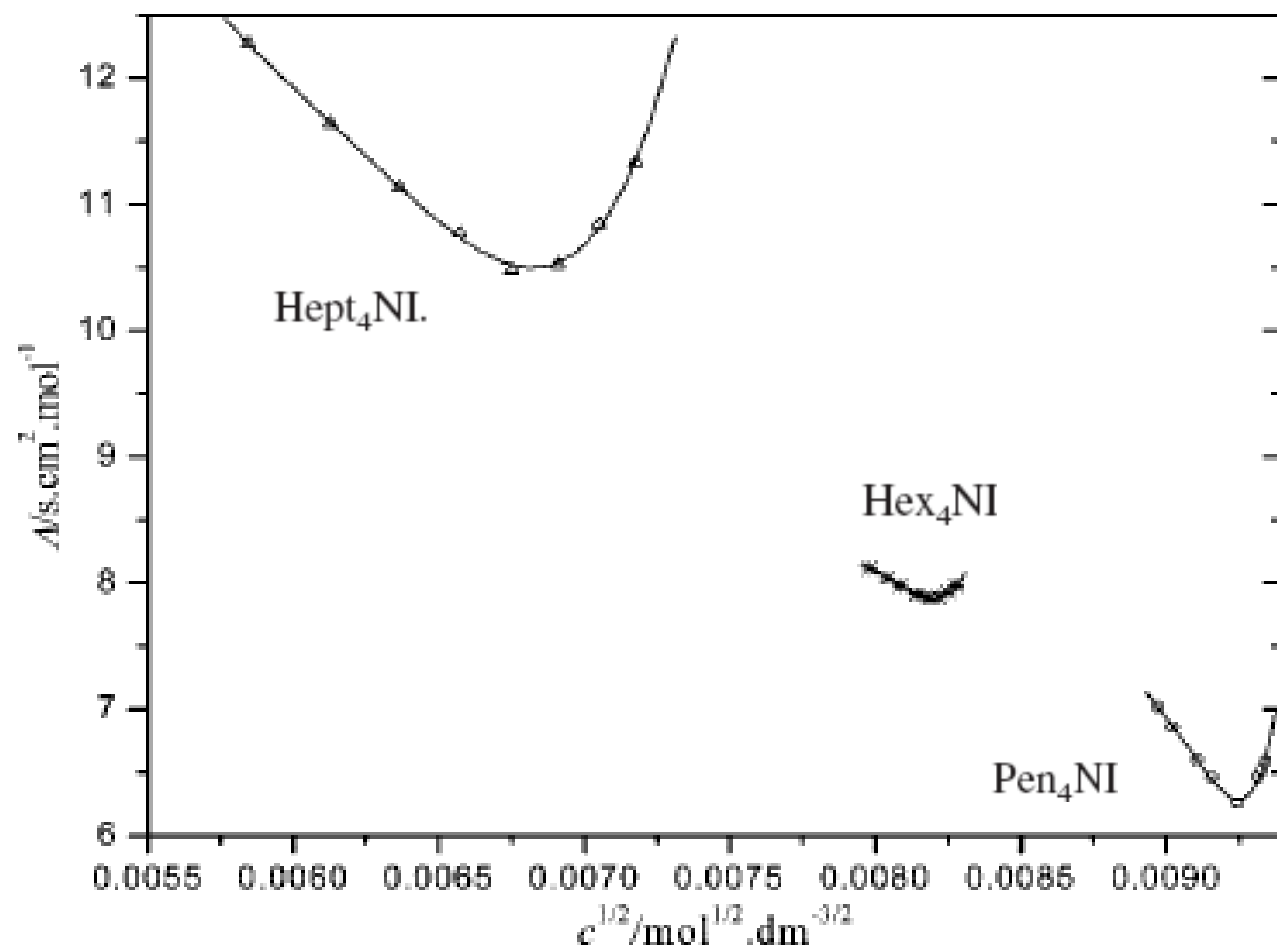
### и эффекта Дебая-Фалькенгагена

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

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля  $X$  и высоких частотах переменного тока  $\omega$ ;  $\tau$  – время релаксации ионной атмосферы)

## Образование тройников (аномальный рост электропроводности с концентрацией)

Диоксан + тетрагидрофуран



## Задача 1 – Общая схема

Материалы к задачам и решения - на  
<ftp://electron@electr003.chem.msu.ru/411>



## Задача 1 – версия 2014 года

В справочнике CRC – данные по зависимости коэффициентов активности от концентрации (со стр. 5-97).

*Рекомендуемые электролиты:*  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ .



III приближение; Робинсон-Стокс



параметры      ←----- Стоксовские радиусы



*Сравнить, обсудить смысловые  
причины различий*

В статье Й.Маркуса (часть 5, Табл.1) – экспериментальные энергии гидратации и параметры феноменологической модели.