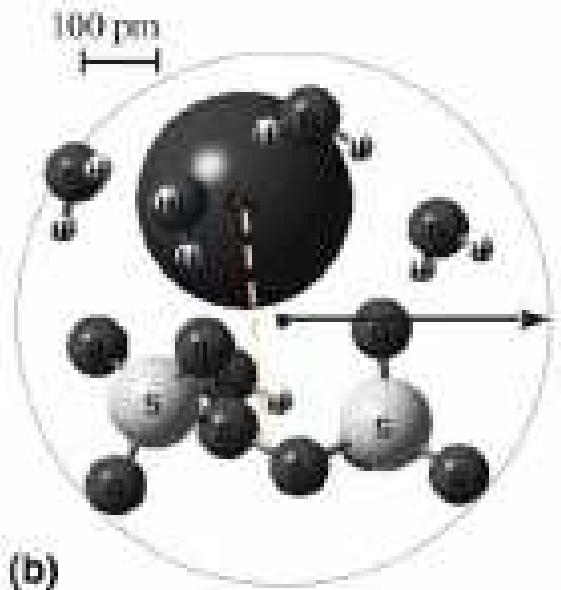
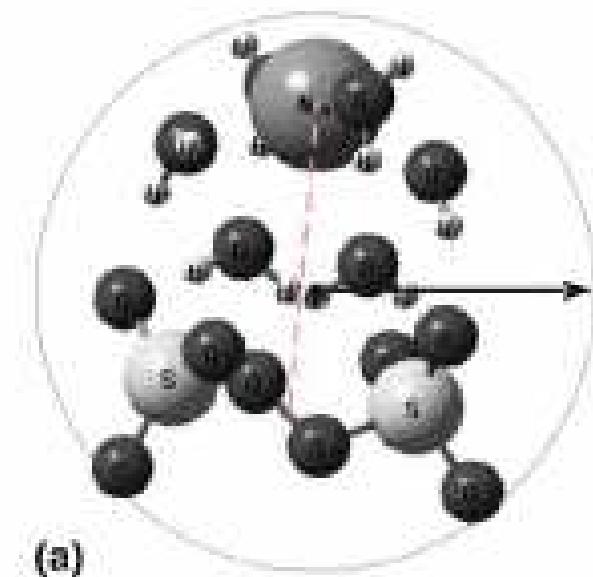


Лекция 2 (22.04.2015)

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

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg3.htm>

Ионная ассоциация – «предельный» случай ион-ионного взаимодействия



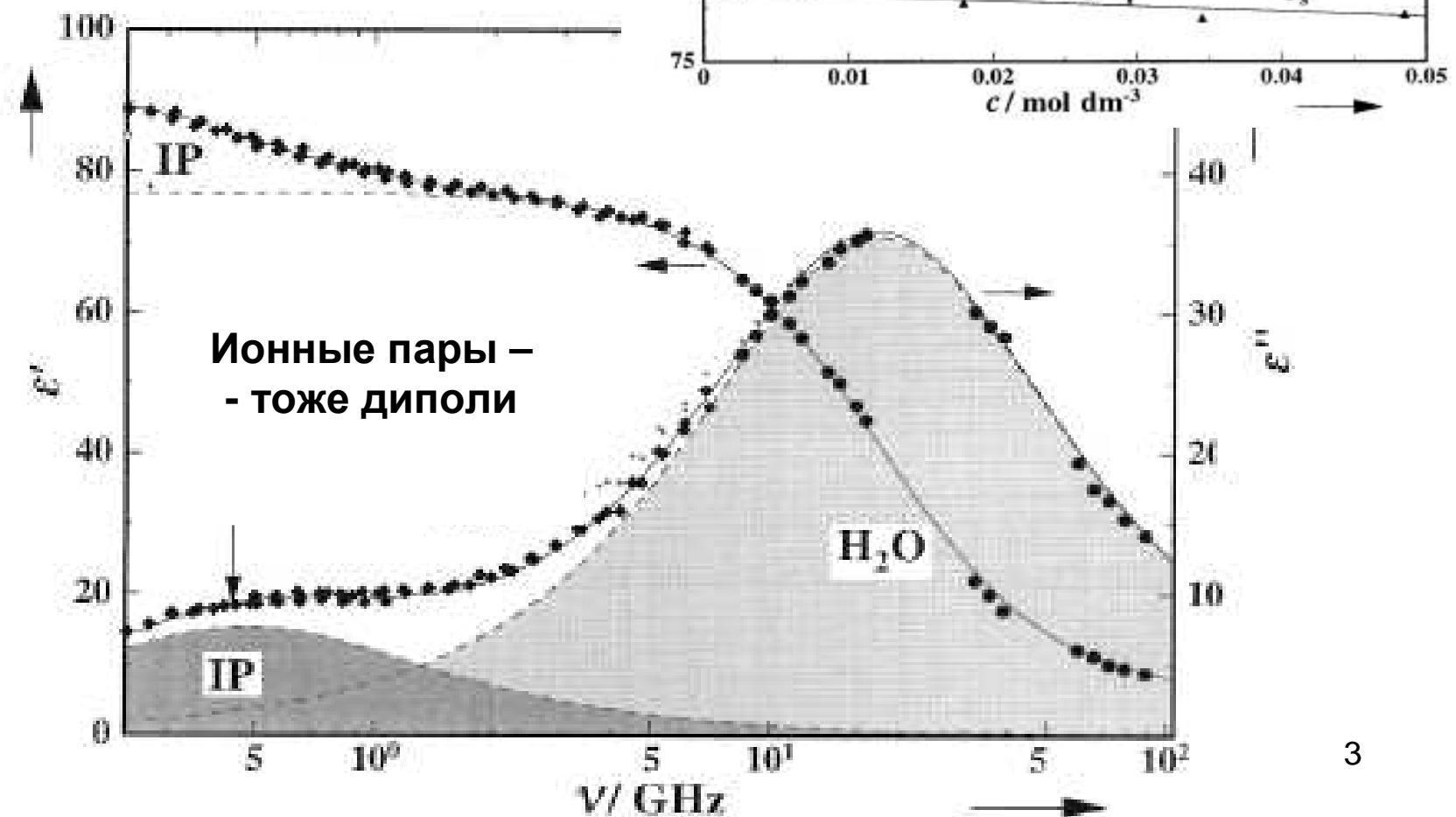
Сольватно-разделенная пара

(внешнесферная ассоциация –
-только электростатические
взаимодействия)

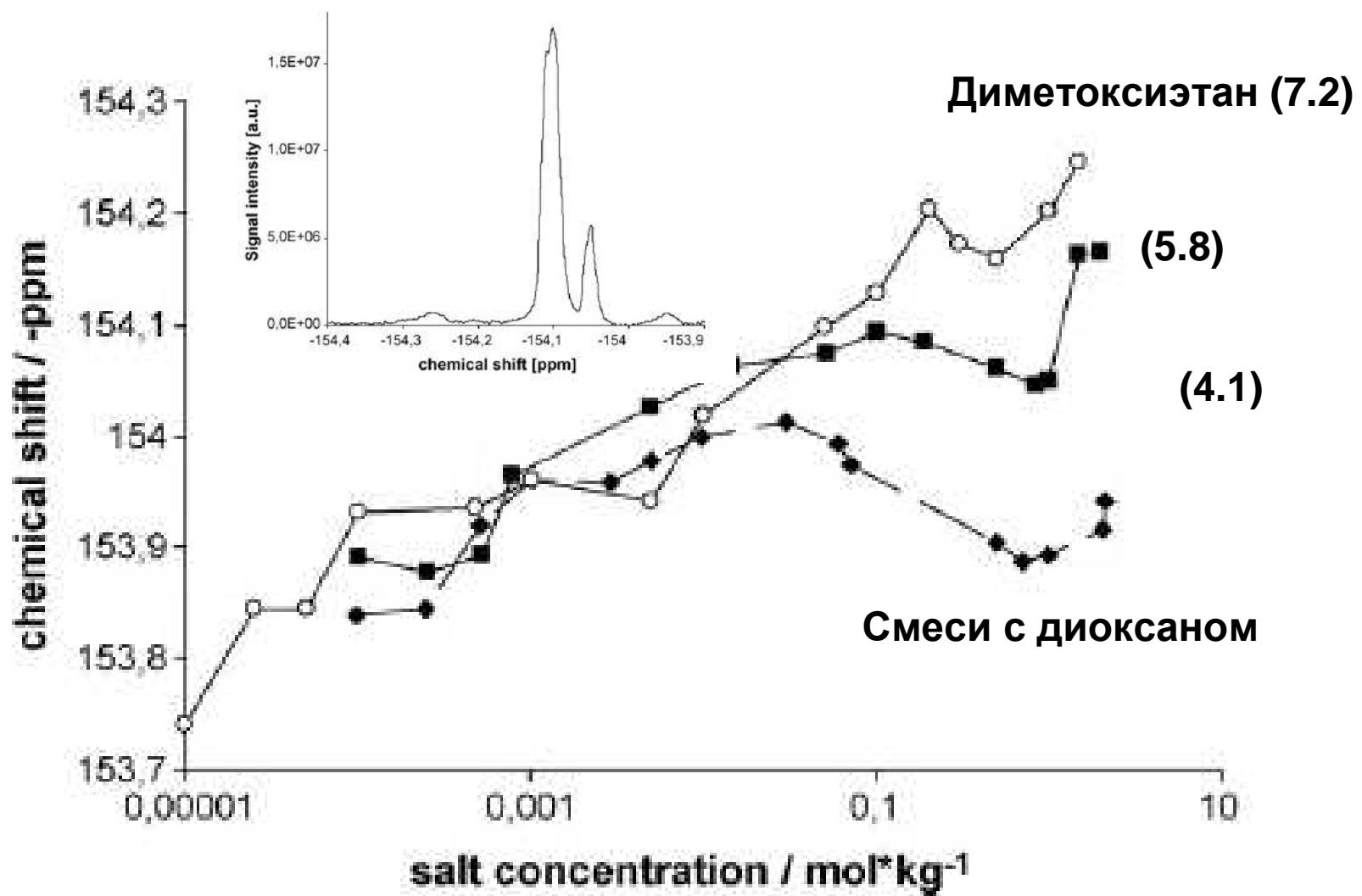
Сольватно-неразделенная пара

(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



3.6

Константа ионной ассоциации

Н.Бъерум, 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

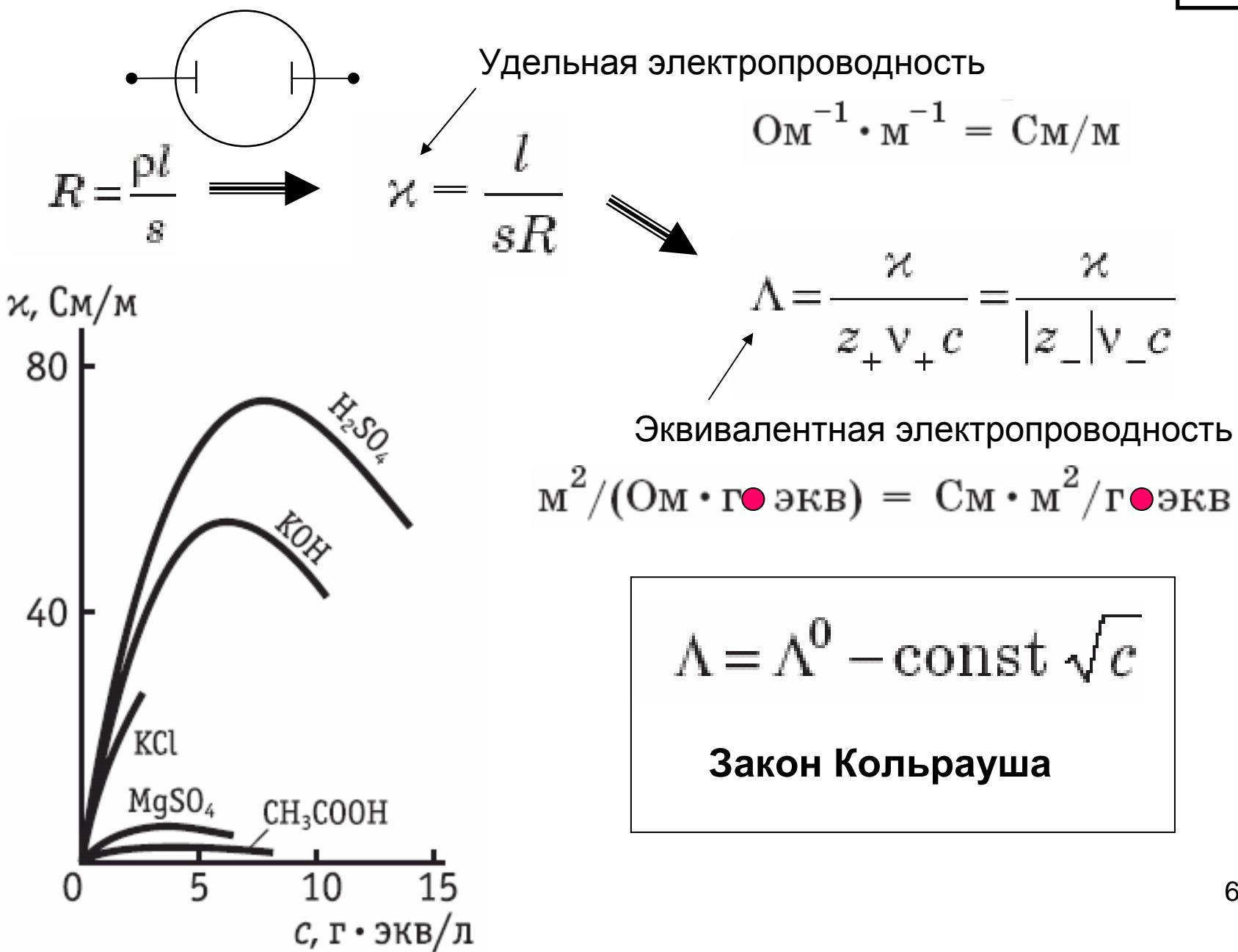
$$P(r) = 4\pi r^2 c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}\right); r_{\min} = -\frac{z_i z_j e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT}$$

Р.М.Фуосс, 1958

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

Электропроводность

4.3



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	0.785						
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)?

«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

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi r^3} \leftarrow \text{Сила, действующая на ион: } |z_i| e_0 X$$

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

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

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

электропроводность ионной
атмосферы с радиусом $1/\kappa$



снижение электропроводности
центрального иона из-за торможения
ионной атмосферой

Релаксационный эффект

Смещение
центра ионной
атмосферы

→ Ослабление
поля
 $X - \Delta X$

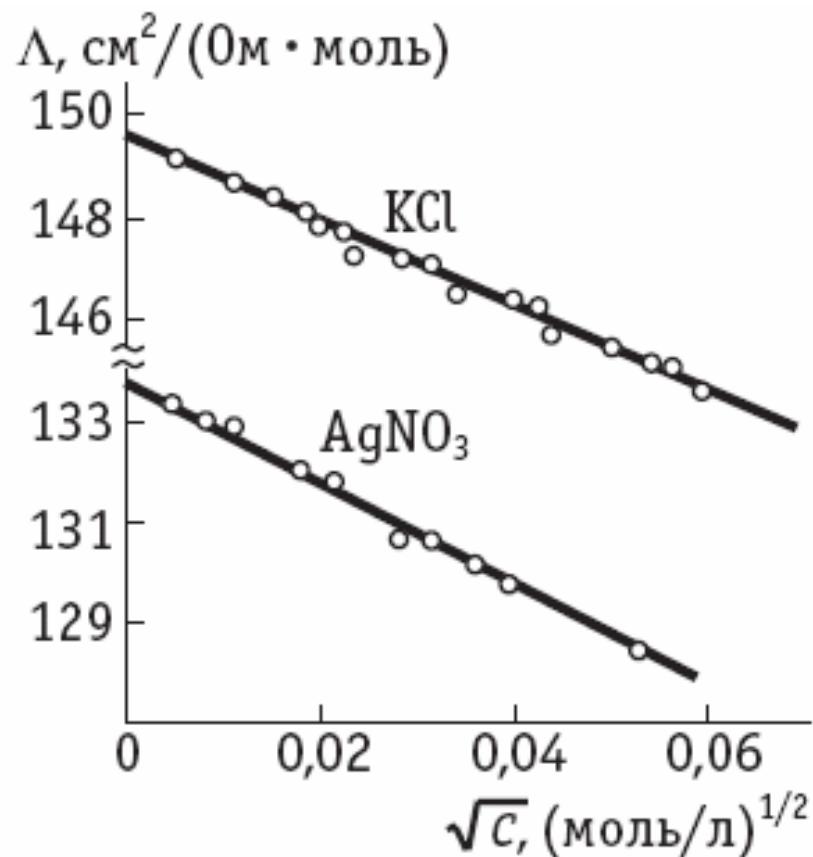
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_s \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

Уравнение Дебая-Хюкеля-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 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: $\lambda_+ = Fu_+$

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

электрические подвижности

коэффициенты диффузии:

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

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

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

Уравнение Нернста-Эйнштейна

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

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского 10

Нарушения правила Вальдена – полезная информация

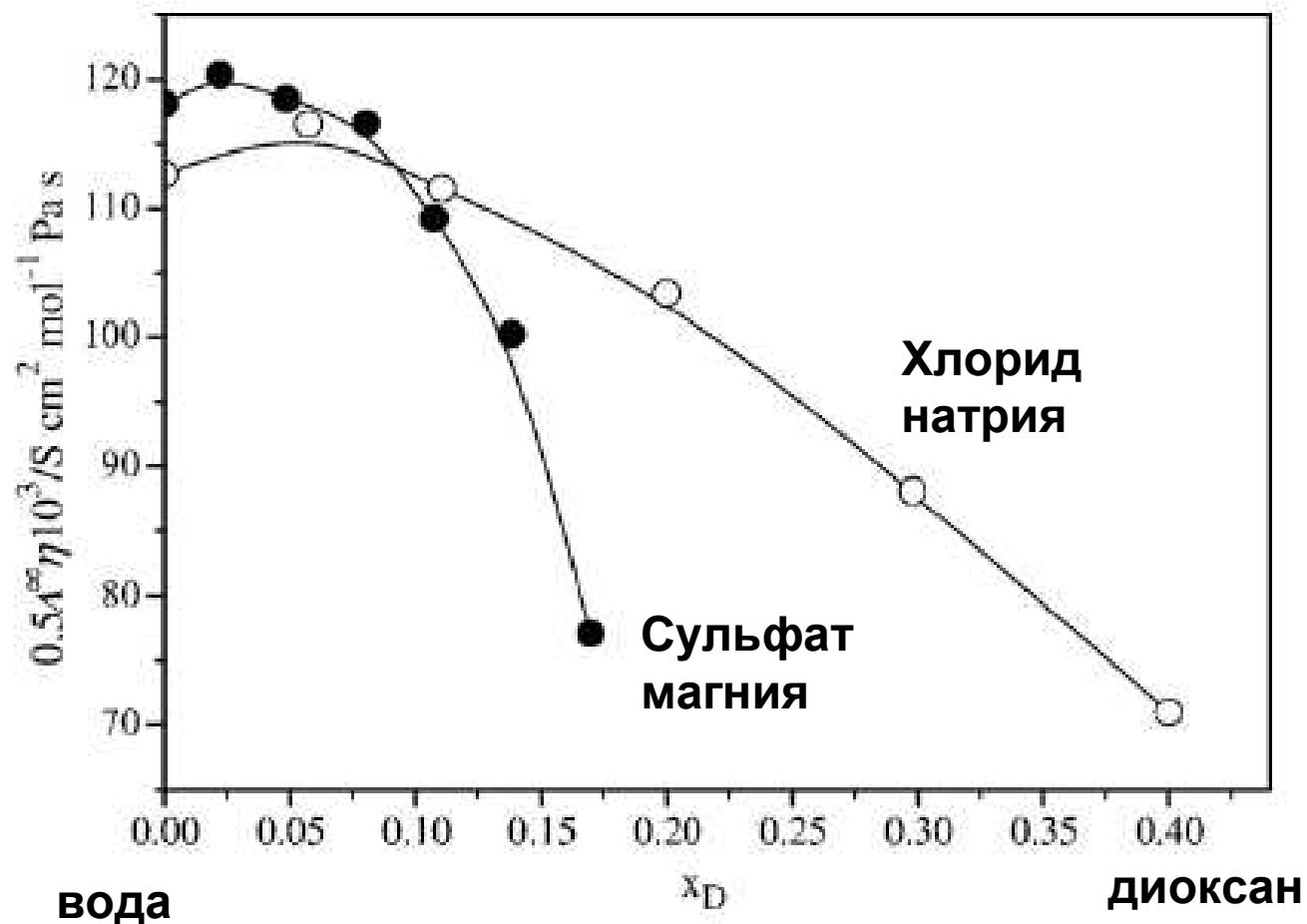


Fig. 4. Walden product, $A^{\circ} \cdot \eta$, for MgSO₄ (●) and NaCl (○) [18] as a function of solvent composition at 298.15 K.

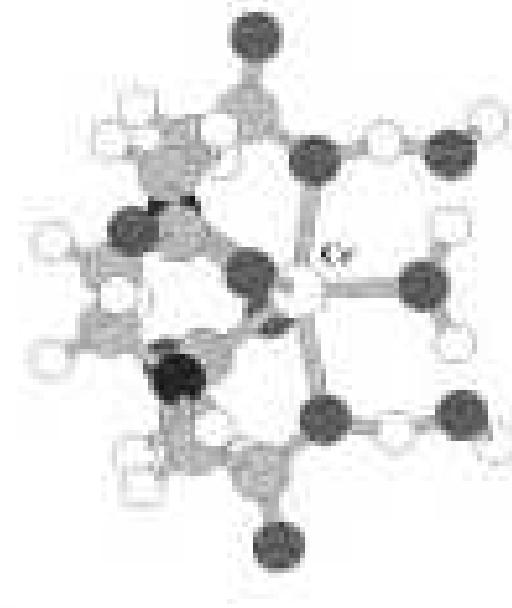
«Прыжковый» транспорт – **нельзя** считать радиус по Стоксу!

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 ⁺	225	315	349,8	441,4	630
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
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!



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

Правило Вальдена-Писаржевского

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

	solvent	$\eta^2/10^{-3} \text{ Pa s}$	$D_b/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Стоксовские соотношения лучше работают для крупных квазисферических частиц	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

Как же выбирать ионные радиусы для расчетов по Дебаю-Хюкелю-ОНзагеру?

- не меньше кристаллографических
- обычно не больше стоксовских

В исследовательской практике – только на основании совместного анализа данных по электропроводности и коэффициентам активности.

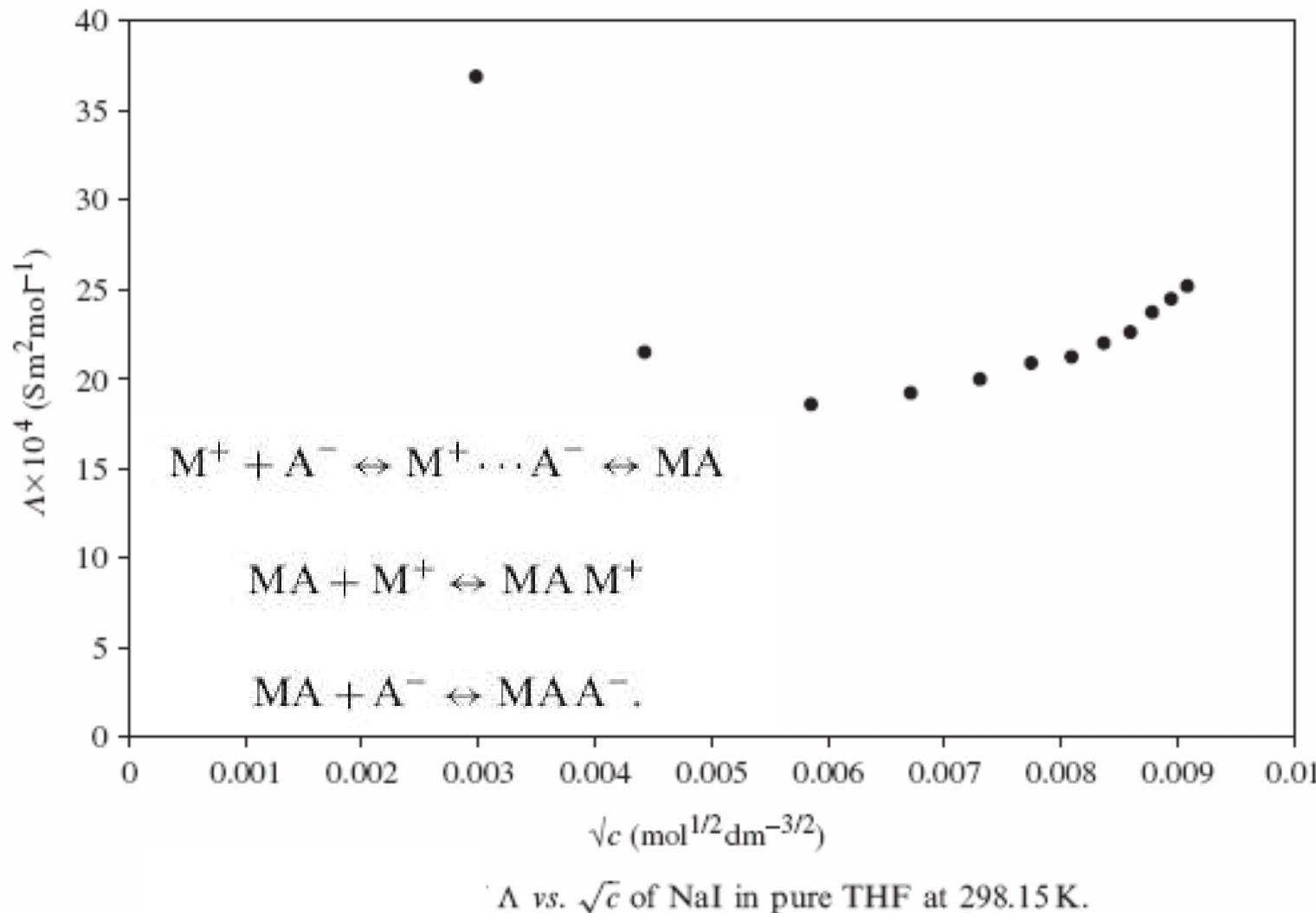
В пользовательских расчетах – с проверкой по всем доступным справочным данным для соответствующего электролита.

“ Kielland parameter” (усредняется по аниону и катиону)

$a(\text{Cl}^- , \text{Br}^- , \text{I}^- , \text{NO}_3^-) = 3.0 \text{ \AA}$, $a(\text{ClO}_4^-) = 3.5 \text{ \AA}$, $a(\text{Na}^+ , \text{SO}_4^{2-} , \text{Fe(CN)}_6^{3-} , \text{Co(CN)}_6^{3-} , \text{Co(NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+} , [\text{Cu(en)}_2]^{2+} , [\text{Ni(en)}_2]^{2+} , \text{BDS}^{2+}) = 4.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Cd}^{2+} , \text{Sr}^{2+}) = 5.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Ca}^{2+} , \text{Cu}^{2+} , \text{Mn}^{2+} , \text{Co}^{2+} , \text{Ni}^{2+} , \text{Zn}^{2+}) = 6.0 \text{ \AA}$, $a(\text{Mg}^{2+}) = 8.0 \text{ \AA}$ 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.**

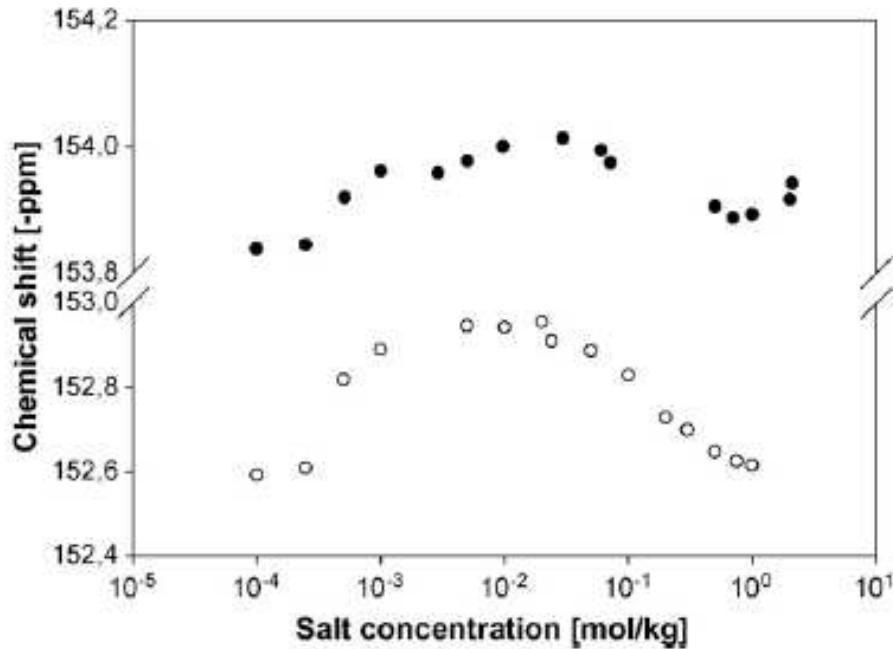
Ионная ассоциация в неводных средах – рост электропроводности при образовании «тройников»



LiBF_4

molar conductivity / $\text{S}^* \text{kg}^{-1} \text{cm}^{-1}$

salt concentration / $\text{mol}^{1/2} \text{kg}^{-1/2}$

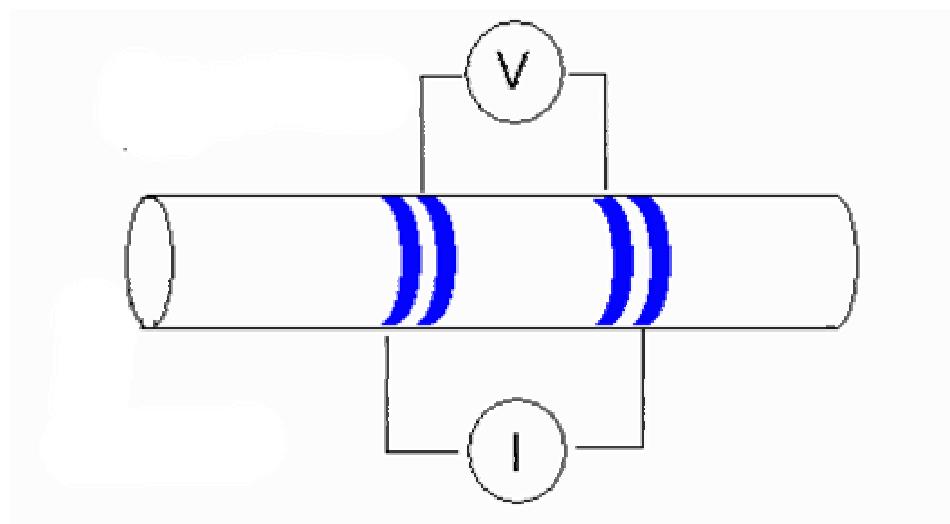
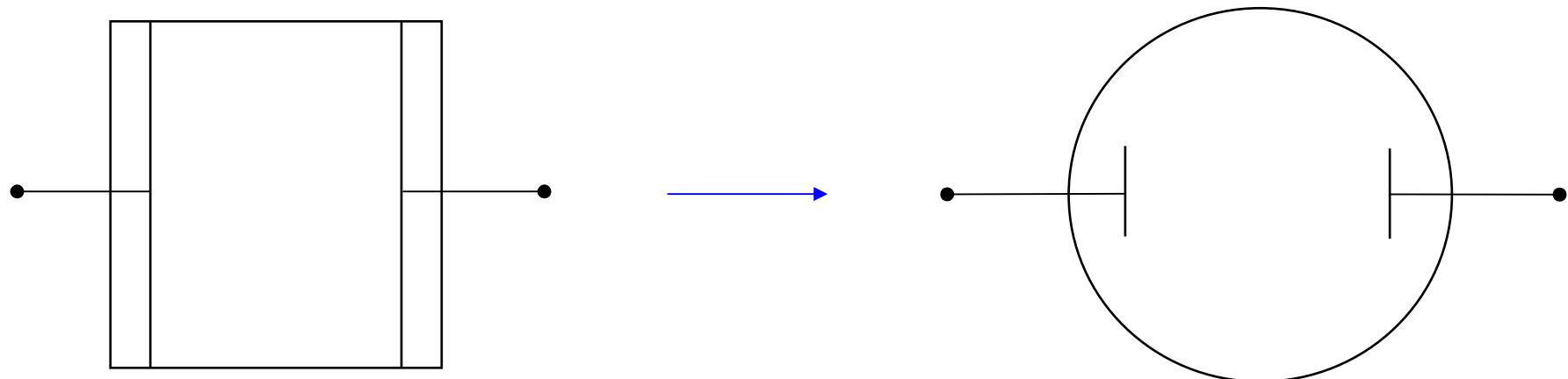


Данные ^{19}F ЯМР

Электропроводность

Диметоксистан + диоксан

Ячейки для измерения электропроводности



Ранние конструкции ячеек

