

Равновесные свойства растворов электролитов

- откуда появились коэффициенты активности
- модель ион-ионных взаимодействий
- ионные пары и ассоциаты
- ионные жидкости

Общие термодинамические соотношения

$$dE = dQ - PdV$$

Первый закон

$$dS = dQ / T$$

Второй закон

(только обратимые процессы!!)

$$H = E + PV; \quad G = H - TS$$

Энтальпия

Свободная энергия Гиббса

$$dG = VdP - SdT$$

При постоянном составе системы

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

**При изменении содержания i -ых
компонентов системы**

μ - химический потенциал

Э.А.Мелвин-Хьюз (E.A. Moelwyn-Hughes), Физическая химия, т. 1.
М., Изд-во ин. лит., 1962.

П. Эткинс, Дж. де Паула, Физическая химия, т.1, М., Мир, 2007.

При постоянных T и P протекает химическая реакция



$$dN_A = dN_B = -dN_C ; \mu_A + \mu_B = \mu_C$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

Идеальная система
(нет взаимодействий)

c - концентрация

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Реальная система

$$a = f^*c \text{ - активность}$$

↑
коэффициент активности

Термодинамическая константа для любого химического равновесия
- комбинация стандартных химпотенциалов.

HARPER'S SCIENTIFIC MEMOIRS

EDITED BY

J. S. AMES, Ph.D.

PROFESSOR OF PHYSICS IN JOHNS HOPKINS UNIVERSITY

IV.

THE MODERN

THEORY OF SOLUTION

MEMOIRS BY PFEFFER, VANT HOFF

ARRHENIUS, AND RAOULT

NEW YORK AND LONDON

HARPER & BROTHERS PUBLISHERS

1899

Уже есть:

эксперимент по термодинамическим свойствам и электропроводности

Еще нет:

никакой модели ион-ионных взаимодействий

Еще долго не будет:

спектроскопических свидетельств и молекулярных расчетов

Arrhenius:

In a former communication “On the Electrical Conductivity of Electrolytes,” I have designated those molecules whose ions are independent of one another in their movements, as active; the remaining molecules, whose ions are firmly combined with one another, as inactive. I have also maintained it as probable, that in extreme dilution all the inactive molecules of an electrolyte are transformed into active.† This assumption I will make the basis of the calculations now to be carried out. I have designated the relation between the number of active molecules and the sum of the active and inactive molecules, as the activity coefficient.‡ The activity coefficient of an

* Clausius, *Pogg. Ann.*, **101**, 347 (1857); *Wied. Elektr.*, **2**, 941.

† *Bihang der Stockholmer Akademie*, **8**, Nr. 13 and 14, 2 Tl. pp. 5 and 13; 1 Tl., p. 61.

‡ *l. c.*, 2 Tl., p. 5.

electrolyte at infinite dilution is therefore taken as unity. For smaller dilution it is less than one, and from the principles

tive and active molecules. If, then, m represents the number of inactive, and n the number of active molecules, and k the number of ions into which every active molecule dissociates (e. g., $k=2$ for KCl , i. e., K and Cl ; $k=3$ for $BaCl_2$ and K_2SO_4 , i. e., Ba , Cl , Cl , and K , K , SO_4), then we have :

$$i = \frac{m + kn}{m + n} \quad a \leq 1 ??$$

| SUBSTANCE. | FORMULA. | a | $i = \frac{t}{18.5}$ | $i = 1 + (k-1)a$ |
|------------------------|------------|------|----------------------|------------------|
| Barium hydroxide..... | $Ba(OH)_2$ | 0.84 | 2.69 | 2.67 |
| Strontium hydroxide... | $Sr(OH)_2$ | 0.86 | 2.61 | 2.72 |
| Calcium hydroxide.... | $Ca(OH)_2$ | 0.80 | 2.59 | 2.59 |
| Lithium hydroxide.... | $LiOH$ | 0.83 | 2.02 | 1.83 |
| Sodium hydroxide..... | $NaOH$ | 0.88 | 1.96 | 1.88 |
| Potassium hydroxide.. | KOH | 0.93 | 1.91 | 1.93 |

smaller dilution it is less than *one*, and from the principles established in my work already cited, it can be regarded as equal to the ratio of the actual molecular conductivity of the solution to the maximum limiting value which the molecular conductivity of the same solution approaches with increasing dilution. This obtains for solutions which are not too concentrated (i. e., for solutions in which disturbing conditions, such as internal friction, etc., can be disregarded).

Из данных по эбулио- и криоскопии
 Из данных по электропроводности

Индивидуальные коэффициенты активности не могут быть определены экспериментально! – только средние.

Средняя активность и активность ионного соединения (например, соли)

$$\begin{array}{ccc}
 \downarrow & M_{v_+} A_{v_-} \rightleftharpoons v_+ M^{z_+} + v_- A^{z_-} & \downarrow \\
 & \mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \longrightarrow & a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \\
 & & \\
 a_{\pm} = \sqrt[v]{a_s} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} & v = v_+ + v_- &
 \end{array}$$

Три концентрационные шкалы для коэффициентов активности

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

Плотность растворителя



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

Молярная масса растворителя



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

Ион-ионное взаимодействие



Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966



Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980

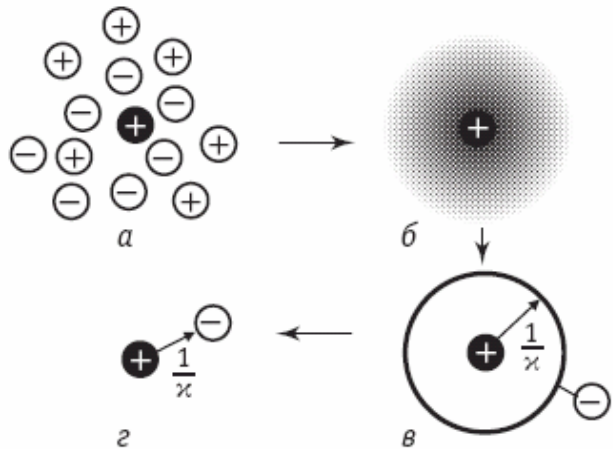


Ларс Онзагер
(1903-1976)

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Кoeffициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии r от центрального иона

объемная плотность заряда

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

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

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

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

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

Заряд ионов

Число ионов в единице объема (локальное)

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

Обратная дебаевская длина

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

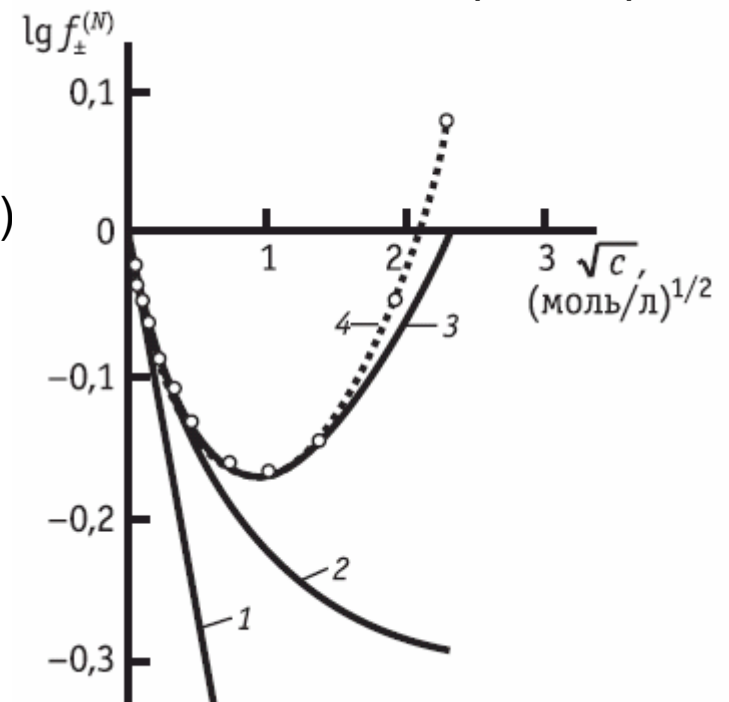
$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}$$

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

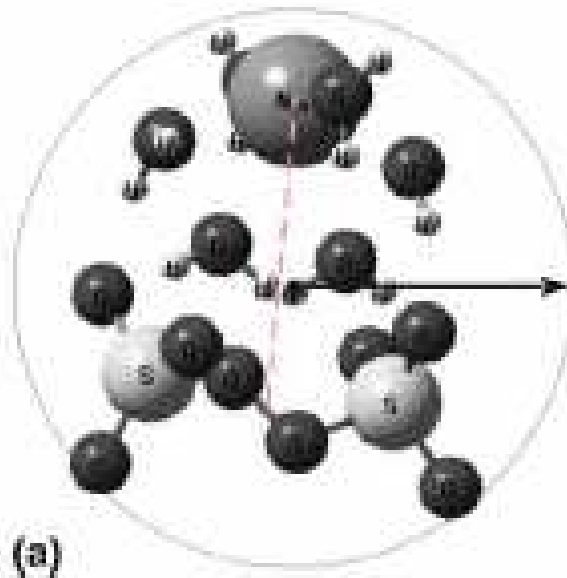
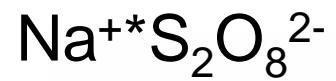
$$c_j = c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}\right)$$

Вероятность найти j на поверхности сферы радиуса r

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

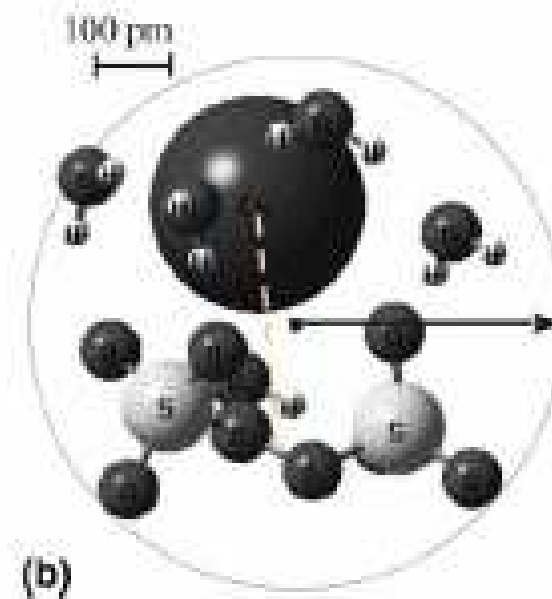
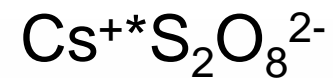
Р.М.Фуосс, 1958

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



Сольватно-разделенная пара

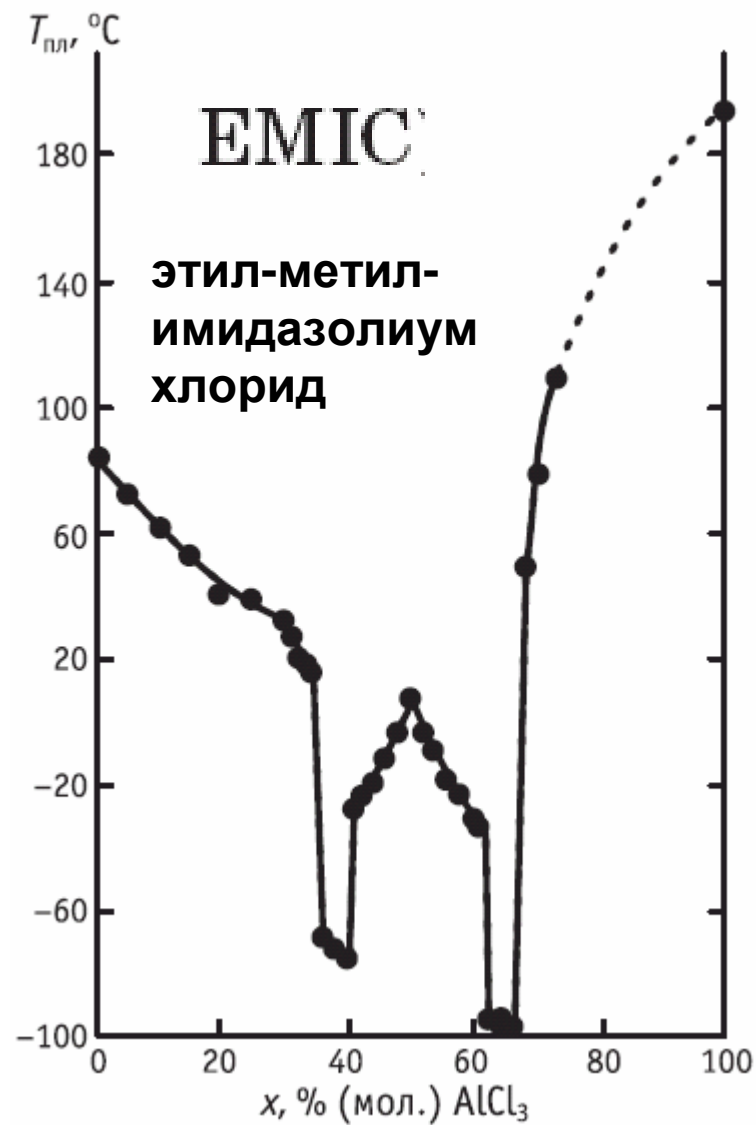
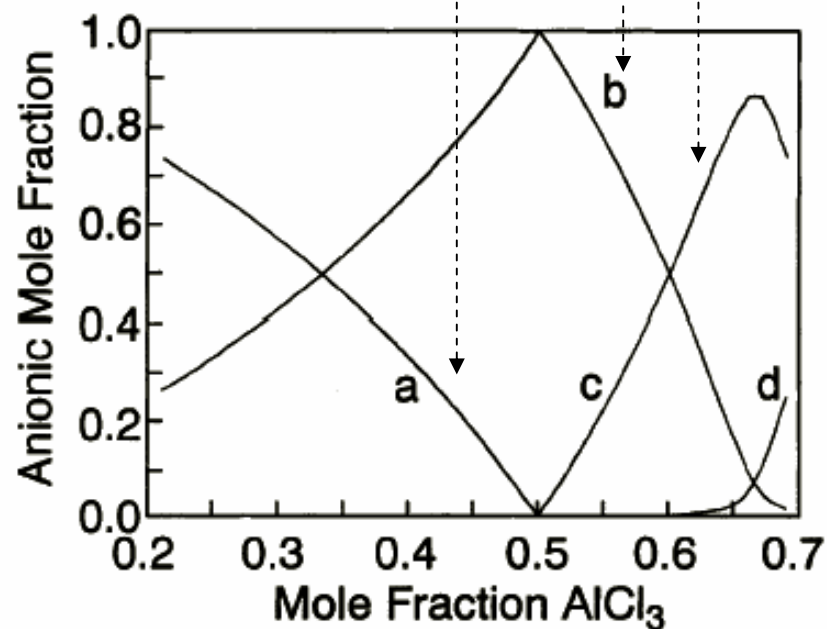
(внешнесферная ассоциация –
-только электростатические
взаимодействия)



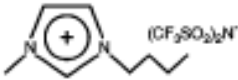




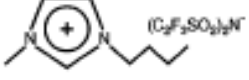
Сольватно-неразделенная пара

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

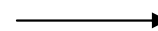
Ионные жидкости



Room temperature ionic liquids (RTIL)

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

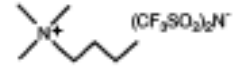
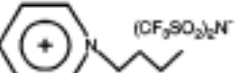


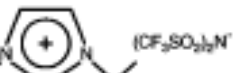
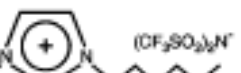

Высокая
вязкость



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 |
| | <chem>CCCC[N+](C)(C)C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| | <chem>CCCC[N+](C)(C)C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| 8 |  | -76 ^a | 26 | 1.44 | 3.47 | 49 | 2.8 | 2.2 | 4.0 | 1.2 | 0.63 | 2.2 |
| | <chem>CCCC[N+]1=CC=CC=C1.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| 9 |  | -83 | -15 ^b | 1.39 | 3.29 | 60 | 2.2 | 1.8 | 3.4 | 1.0 | 0.70 | 2.3 |
| | <chem>CCCC[N+]1CCCC1.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| <hr/> | | | | | | | | | | | | |
| 10 |  | | 26 | 1.57 | 4.15 | 31 | 5.8 | 3.3 | 11 | 2.5 | 0.76 | 3.1 |
| | <chem>CN1C=CN1.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| 11 |  | -87 ^a | -18 | 1.51 | 3.87 | 27 | 6.2 | 3.7 | 11 | 2.7 | 0.75 | 2.9 |
| | <chem>CCN1C=CN1C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| 12 |  | -81 | -6 | 1.37 | 3.05 | 56 | 2.2 | 1.9 | 2.7 | 0.87 | 0.57 | 1.8 |
| | <chem>CCCCN1C=CN1C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |
| 13 |  | -80 | | 1.31 | 2.77 | 71 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 0.59 | 0.54 | 1.5 |
| | <chem>CCCCCCCCN1C=CN1C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem> | | | | | | | | | | | |

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