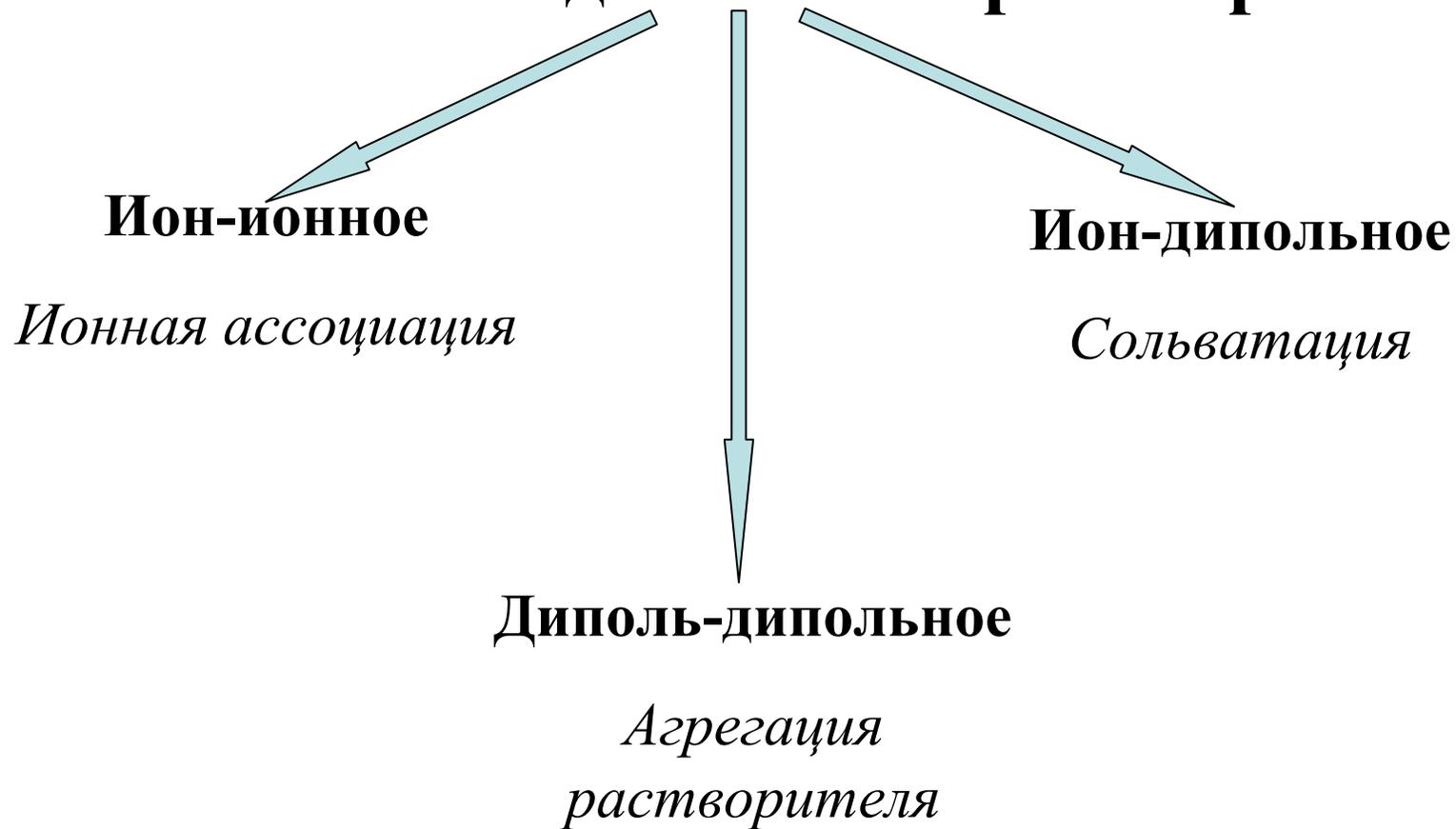


# **Равновесные свойства полярных растворителей и растворов электролитов**

*Васильев Сергей Юрьевич*  
(wasq@elch.chem.msu.ru)

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

# Взаимодействия в растворе

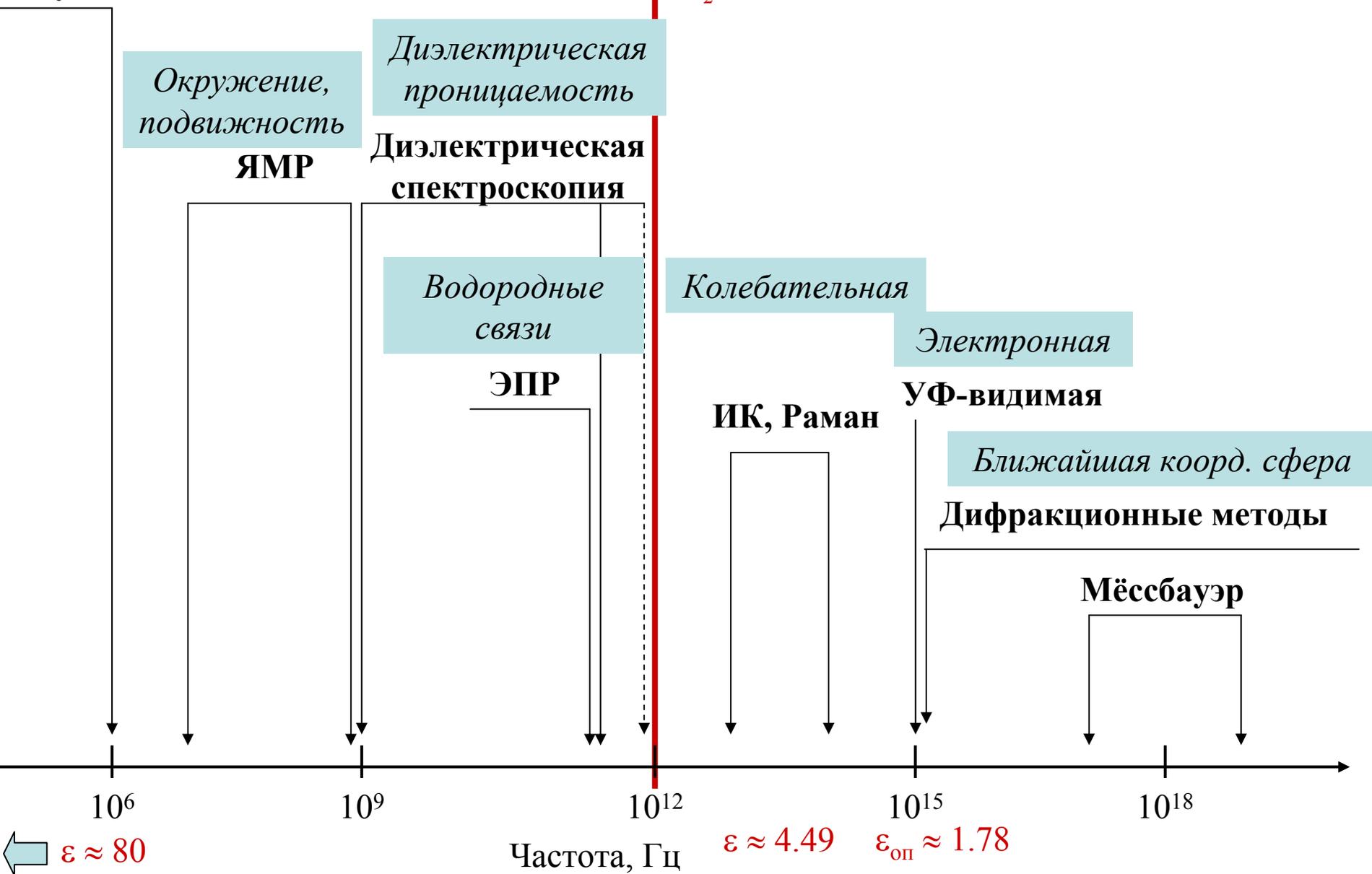


# Методы исследования

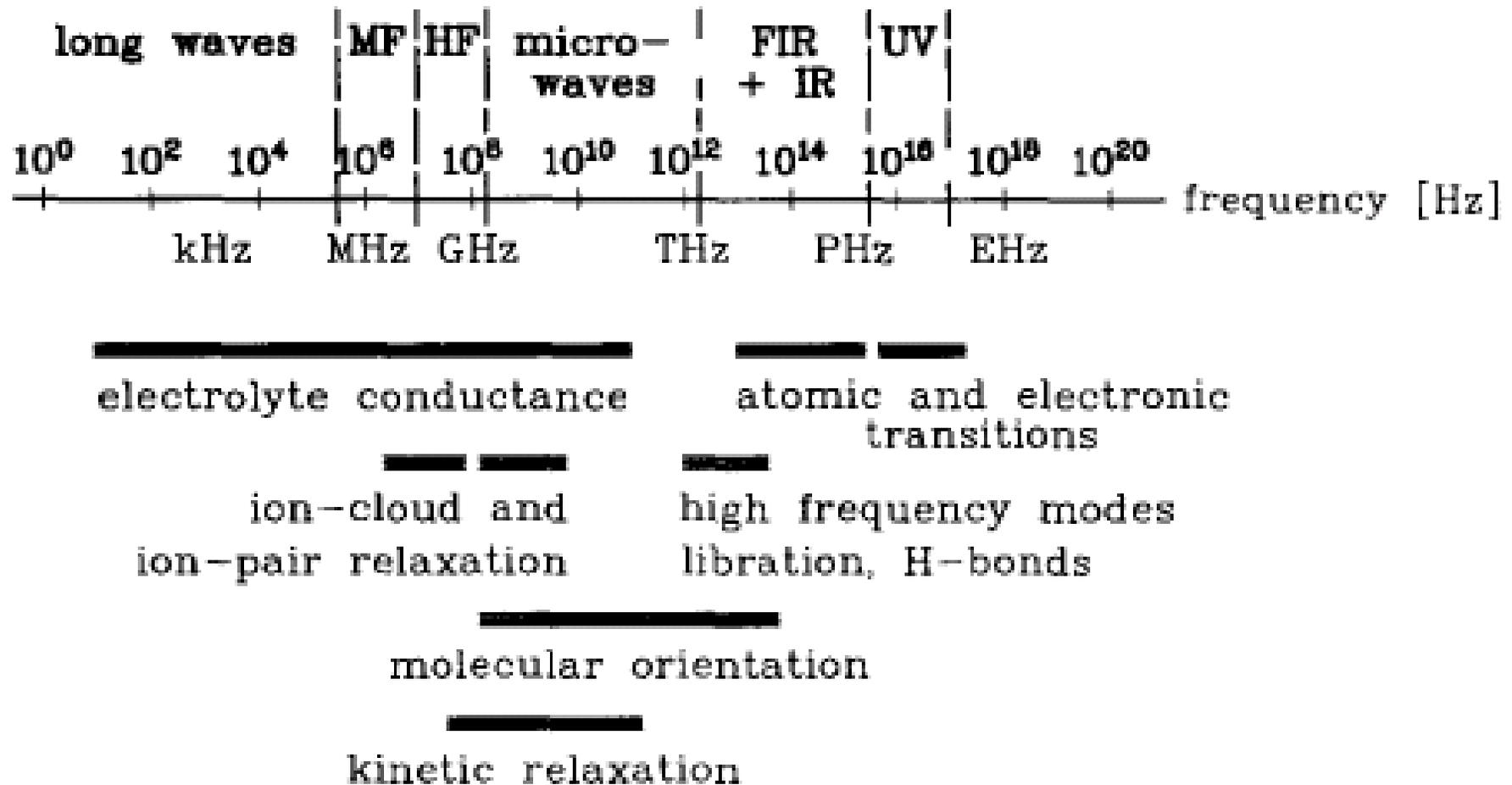
1.5

Сжимаемость

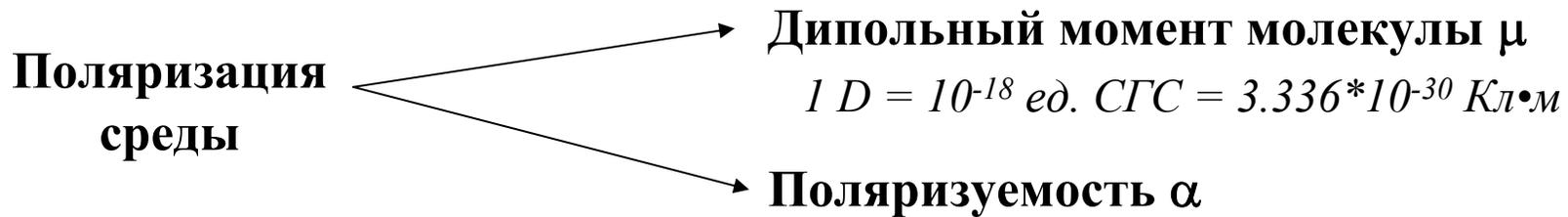
Акустическая



# Характерные времена процессов в жидкостях



# Диэлектрическая проницаемость



**Формула Ланжевена-Дебая (Дебай, 1912 г.)**

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

Поляризуемость ориентации

- Взаимовлияние полярных молекул отсутствует (газ, разбавленный раствор полярных молекул в неполярном растворителе,  $\mu E \ll kT$  ).
- Применимость приближения в широком диапазоне температур.

**Формула Клаузиуса-Моссотти**

$$\alpha = r^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} [\text{нм}^3] \quad n^2 = \epsilon_{\text{оп}}$$

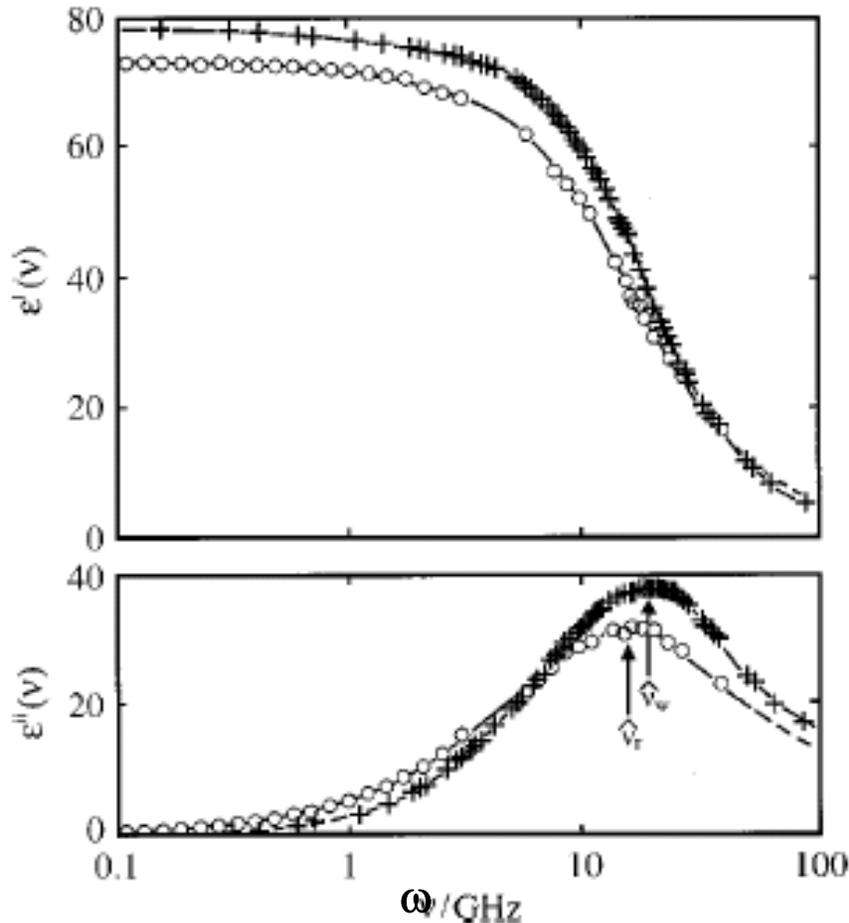
# Диэлектрическая релаксация

П.Дебай (1935 г.) Поле спадает по закону  $\exp(-t/\tau)$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

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



Все реальные полярные растворители – «недебаевские жидкости». В них происходит ассоциация молекул.

Вода — две подсистемы:

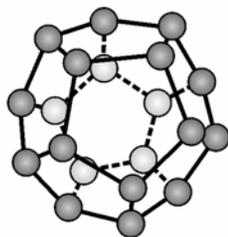
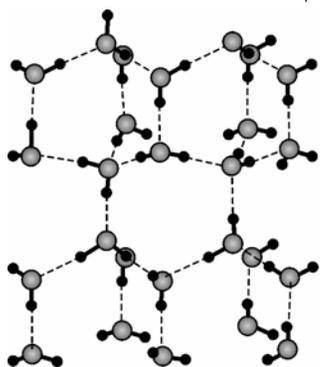
$\tau_1 = 8$  пс – релаксация кластеров ( $\varepsilon = 78$ )

$\tau_2 = 1$  пс – релаксация водородных связей ( $\varepsilon = 6$ )

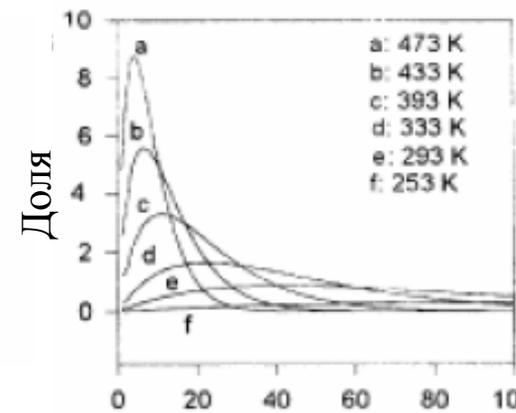
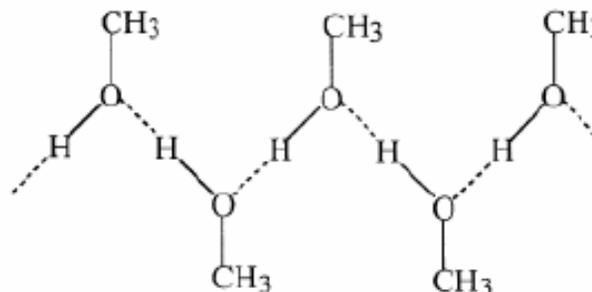
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + i\omega\tau_2}$$

# Агрегация молекул растворителя

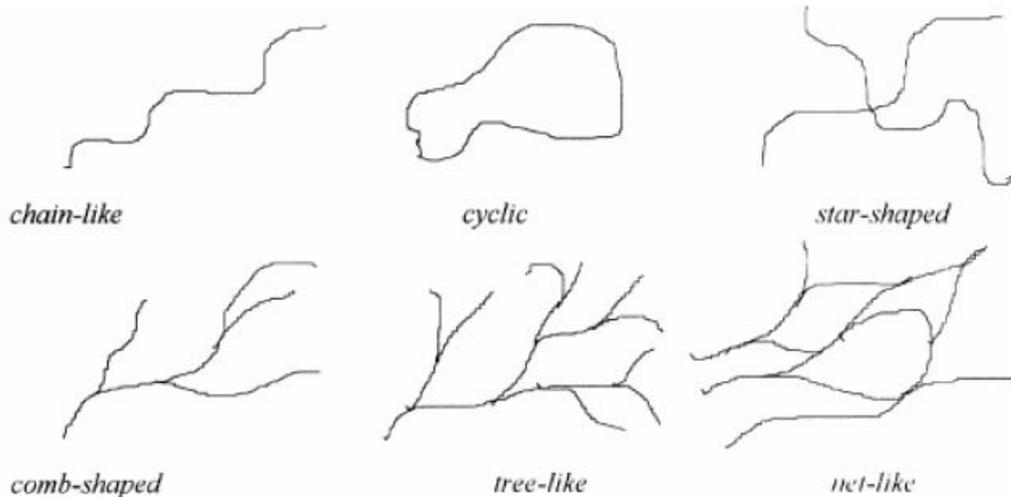
## Вода



## Метанол



Число молекул в агрегате



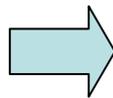
## «Экстремальные» системы

1. Варьирование температуры и давления (субкритическая область)
2. Низкотемпературные квазиинионные системы (до температуры 77K)
3. Сверхкритические жидкости

# Электролитическая диссоциация

1.1-1.4

- Осмотическое давление
- Давление пара над раствором
- Криво- и эбулиоскопия
- Тепловой эффект нейтрализации
- Кислотно-основной катализ, электропроводность



**С.Аррениус, 1887 г.**

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



**Йоханнес-Николаус  
Брønстед  
(1879-1947)**

**С.Аррениус**

Кислота:  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

Основание:  $\text{MOH} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{OH}^-$

**Я.Брønстед (1923 г.)**

Кислота  $\leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Основание}$

**Закон разведения**

**В. Оствальда (1888 г.)**

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{c \lambda^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

**Каковы причины диссоциации?**

# Энергия кристаллической решетки

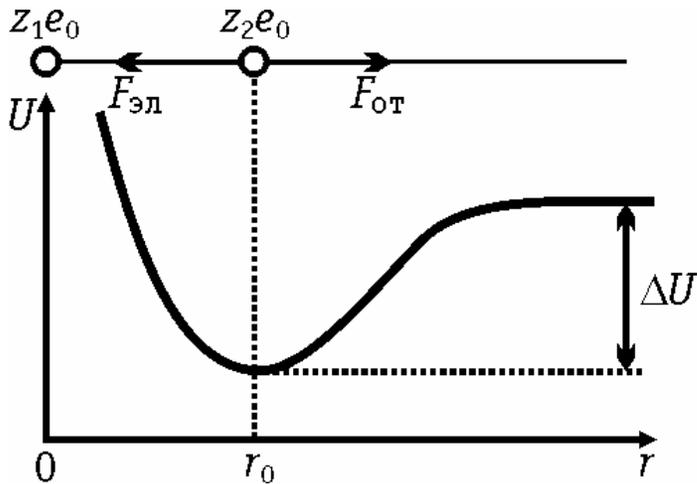
(работа по превращению кристалла в ионный пар)

Модель Борна (1920 г.)

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

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

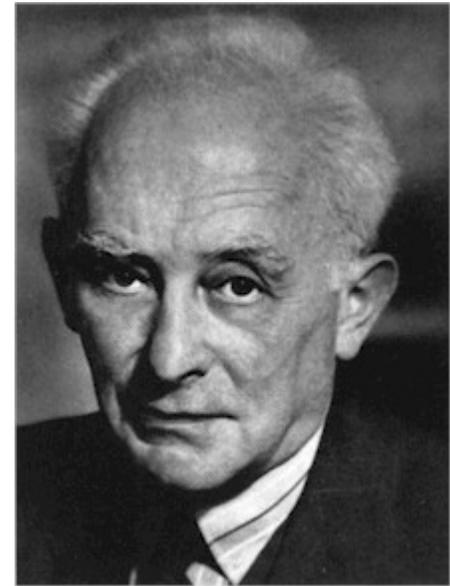
$n > 1$  (из данных по сжимаемости)



$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константа Маделунга  
 $A=1.7476$  (NaCl)

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

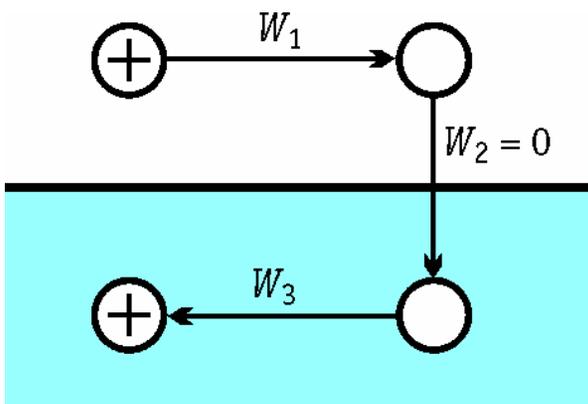


Макс Борн  
(1882 – 1970)

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

# Энергия сольватации

М.Борн, *Z. Phys.* 1 (1920) 45



- Ион – заряженный шарик
- Среда – континуум  $\epsilon$
- Работа переноса незаряженной частицы в среду  $W_2 = 0$
- В среде поддерживается электронейтральность

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

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

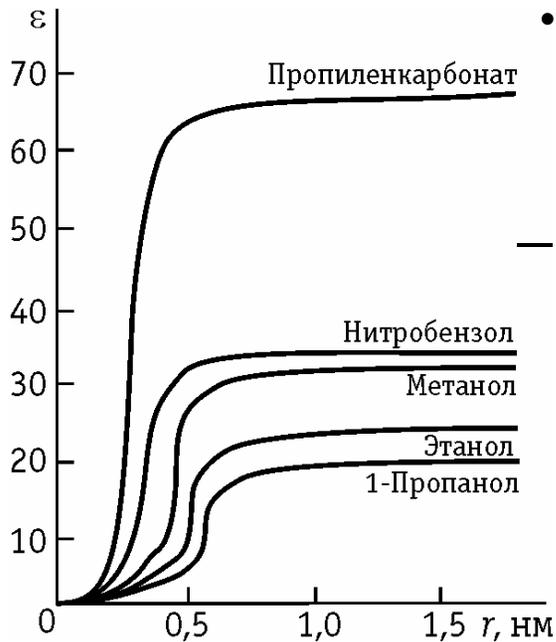
$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

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

Уравнение Борна-Бьеррума

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

# Энергия сольватации



- Пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} \right) + \frac{1}{\rho_{\text{оп}}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]$$

*Радиус корреляции для ориентационной поляризации  
(радиус сольватной оболочки)*

- Разрушение структуры водородных связей, реальная форма, сжатие растворителя...
- Среднесферическое приближение на основе коррелятивных функций Боголюбова.
- Парные корреляционные функции + метод Монте-Карло.
- Методы молекулярной динамики.

# Реальная и химическая энергия сольватации

2.4

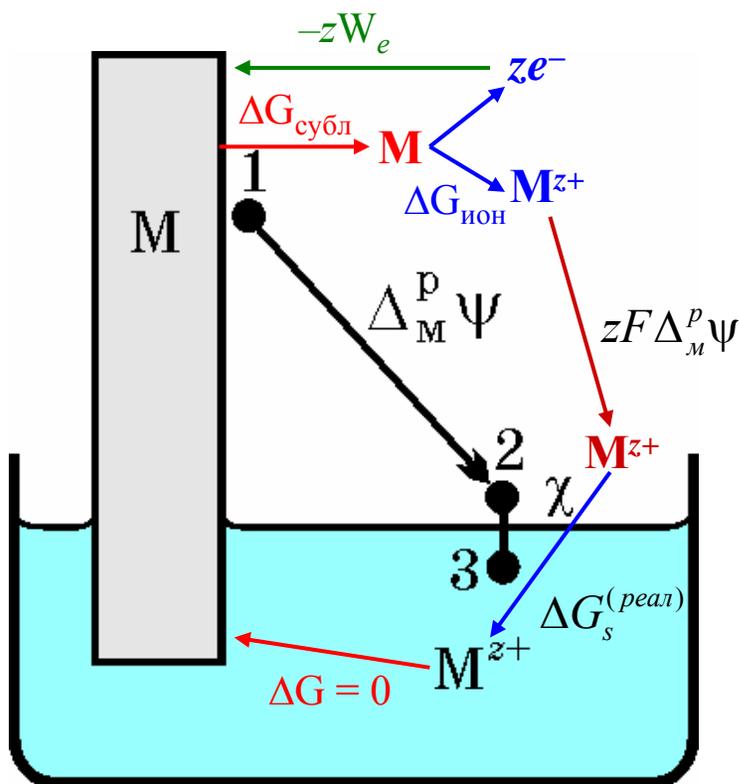
$$\Delta G_s^{(реал)} = -\Delta G_{субл} - \Delta G_{ион} + zW_e - zF\Delta_M^p\Psi$$

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

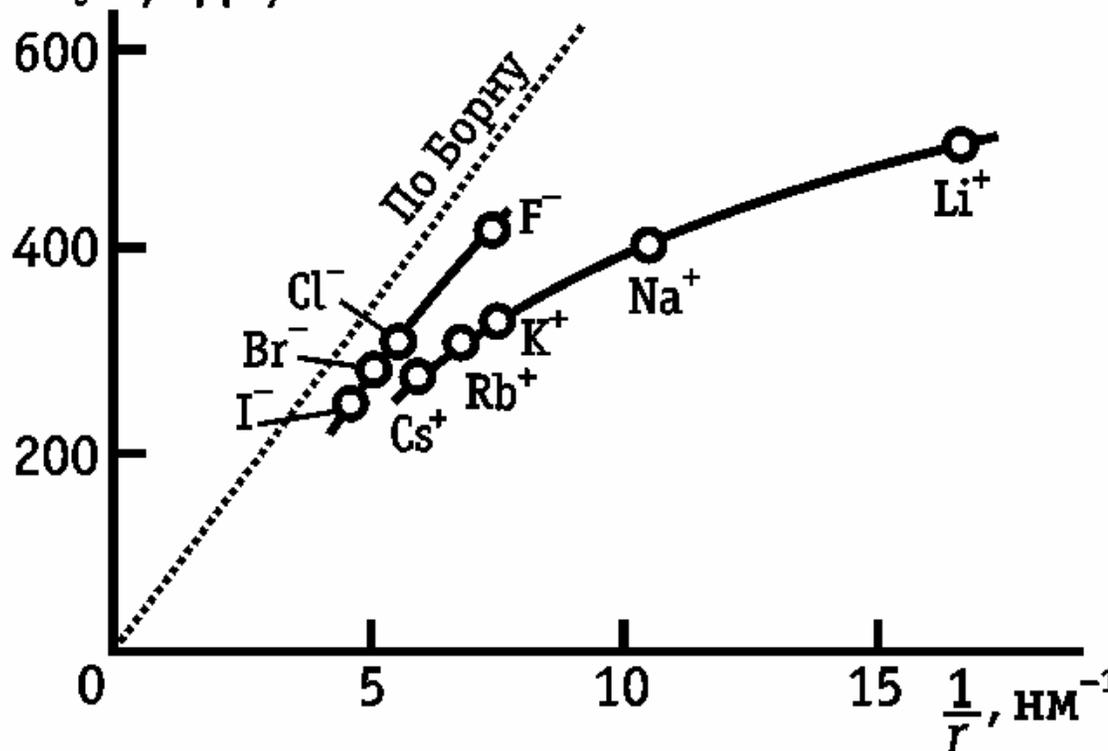
↑  
измеряется

↑  
рассчитывается

≈ 0.1 В  
для воды

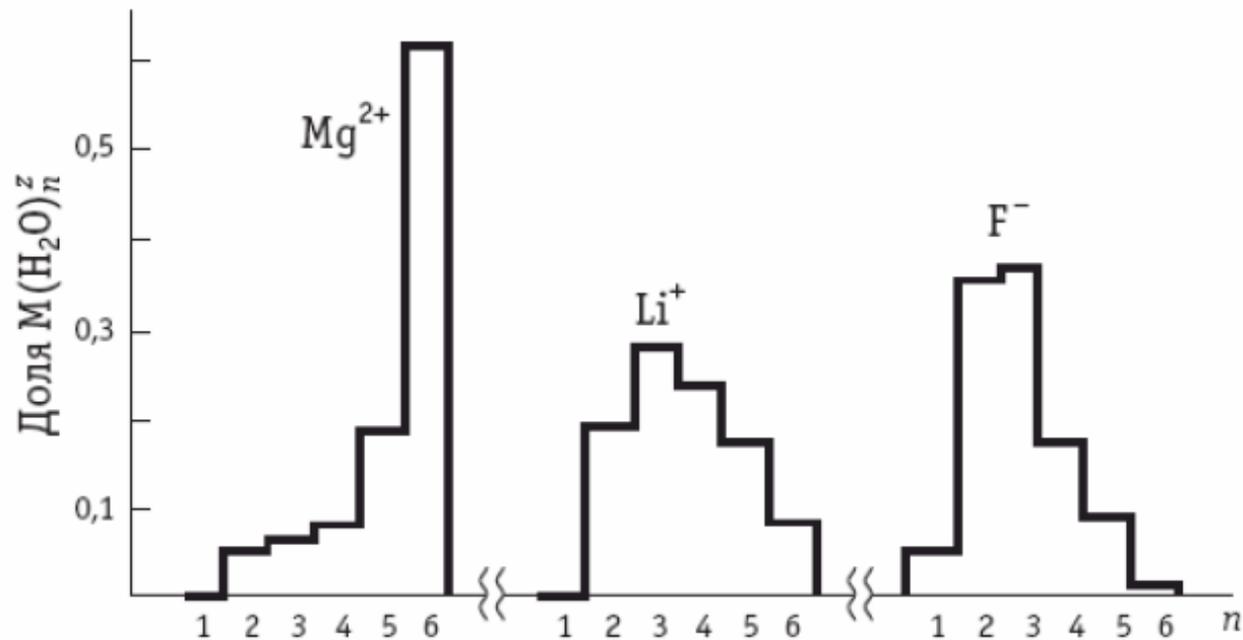


$-\Delta G_s^{(хим)}$ , кДж/моль



# Числа гидратации ( $n_h$ )

$n_h$	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
$\leq 4$	Li	Be	—
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



# Ион-ионное взаимодействие



**Петер Дебай  
(Debye)  
1884-1966**



**Эрих Хюккель  
(Hückel)  
1896-1980**

# Метод активностей

концентрация  $c$   $\longrightarrow$  активность  $a = \gamma c$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, T, p} \quad \text{— нельзя осуществить для отдельного иона}$$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \left( \frac{a_s}{a_s^0} \right) \quad \longrightarrow \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{a_i}{a_i^0} \right) \quad M_{v_+} A_{v_-}: \quad a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$$

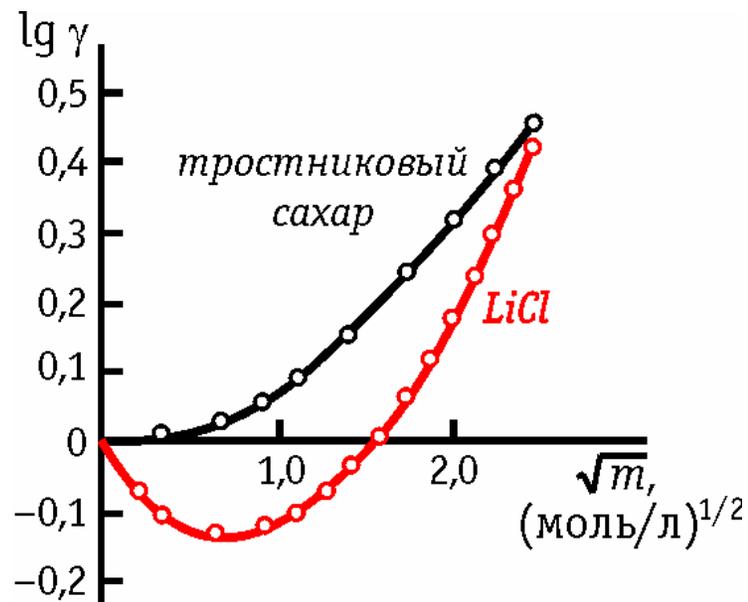
(для соли)  $\frac{a_s}{a_s^0} = 1$  (для иона)  $a_{\pm} = \sqrt[v_+ v_-]{a_+^{v_+} a_-^{v_-}}$

## Коэффициенты активности:

- работа по переносу иона из идеального раствора в реальный;
- различны для различных концентрационных шкал;
- =1 при бесконечном разбавлении.

## Экспериментальное определение:

- давление пара, криоскопия, эбулиоскопия, осмос;
- метод ЭДС.



$$ПР_{Ba(OH)_2} = a_+ a_-^2 = \gamma_+ c_+ \gamma_-^2 c_-^2 = \gamma_{\pm}^3 c_+ c_-^2$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+ = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_+ c_+ = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_{\pm} c_+$$

# Ионная атмосфера

3.2-3.4

П.Дебай, Э.Хюккель (1923 г.)

- Сильный электролит
  - Непрерывная диэлектрическая среда,  $\epsilon = \text{const}$
  - Только кулоновское взаимодействие
- 
- Применимость уравнения Пуассона

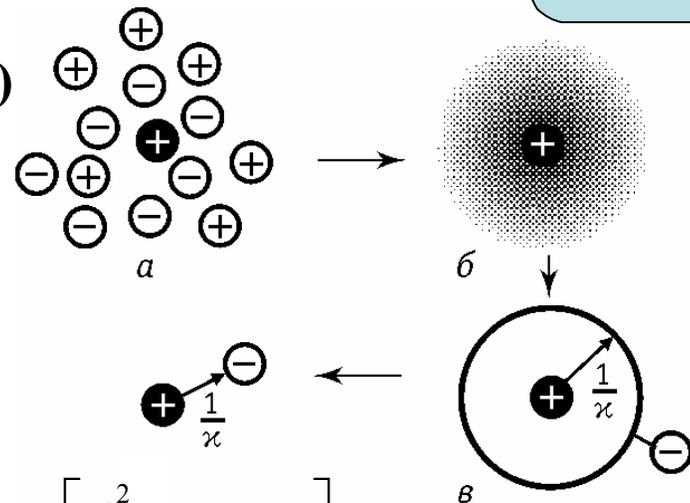
$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \Rightarrow \rho = \sum(n_i z_i e_0) \Rightarrow \rho \approx -\left[\frac{e_0^2}{kT} \sum(n_{i0} z_i^2)\right] \varphi$$

- Распределение Больцмана

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

- $\frac{z_i e_0 \varphi}{kT} \ll 1$

- Ионы – материальные точки



$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\kappa^2 \varphi \quad \kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum(n_{i0} z_i^2)}$$

обратная дебаевская длина,  
1/κ - радиус ионной атмосферы

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \int_0^\infty \rightarrow A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \Rightarrow \varphi_a = -\frac{z_i e_0 \kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$$

потенциал ионной  
атмосферы

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

Сильно разбавленный раствор

# Три приближения теории Дебая-Хюккеля

1) Ионы – материальные точки

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

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

Ионная сила

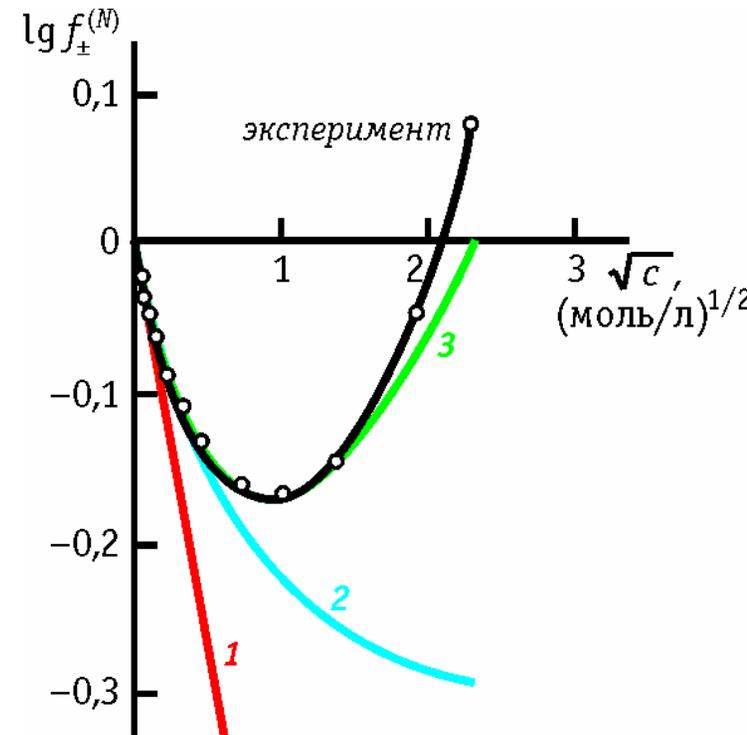
$$\lg f_i^N = -z_i^2 h \sqrt{J}; \quad \lg f_{\pm}^N = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}; \quad c \leq 0.01 \text{ моль/л}$$

2) Конечный размер ионов

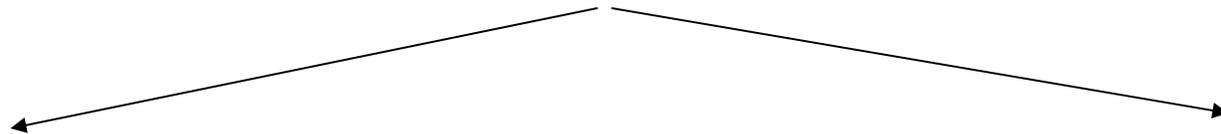
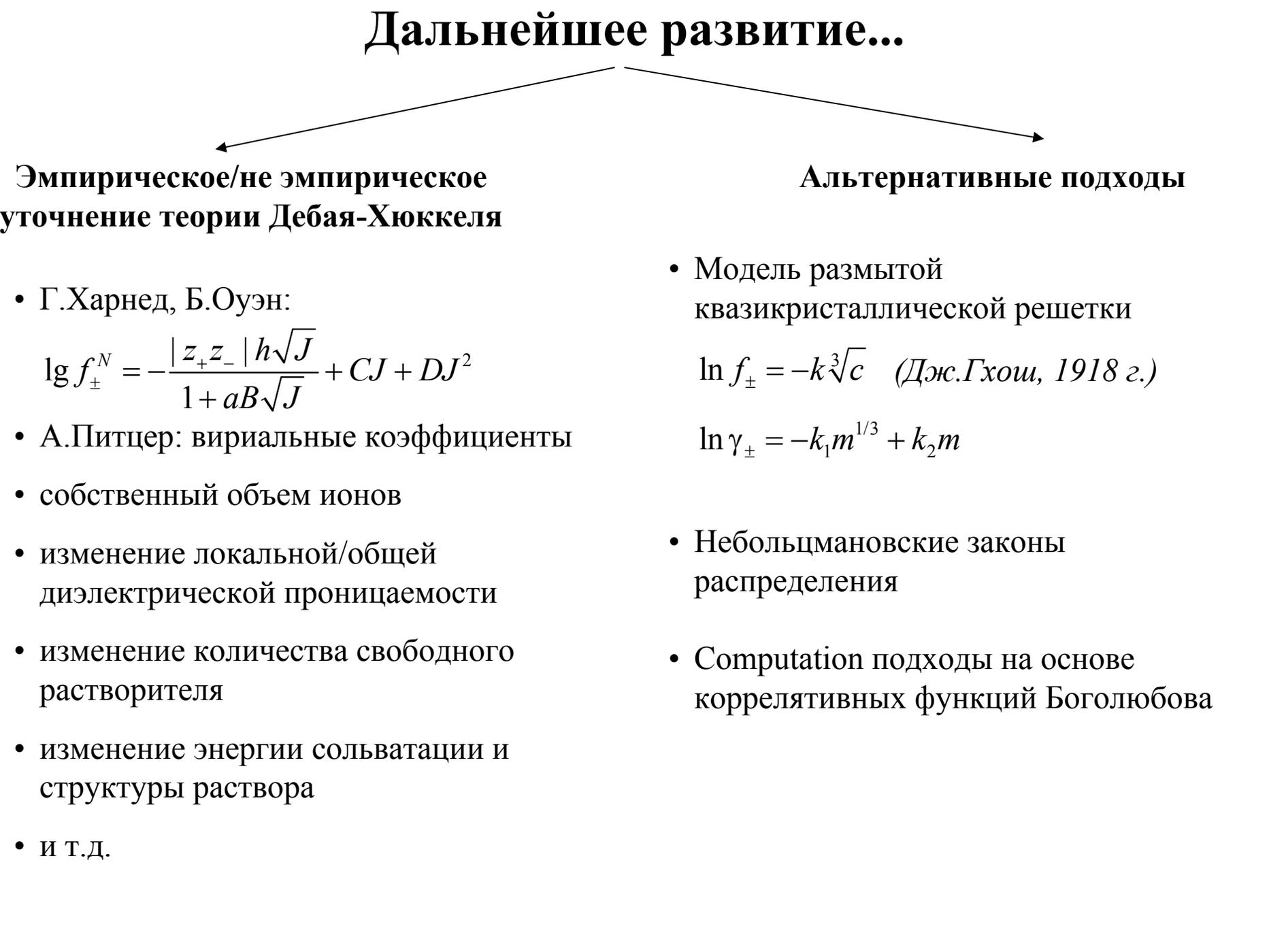
$$\lg f_{\pm}^N = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}}; \quad c \leq 0.1 \text{ моль/л}$$

3) Дополнительный эмпирический параметр

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



# Дальнейшее развитие...



## Эмпирическое/не эмпирическое уточнение теории Дебая-Хюккеля

- Г.Харнед, Б.Оуэн:

$$\lg f_{\pm}^N = -\frac{|z_+z_-| h\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ + DJ^2$$

- А.Питцер: вириальные коэффициенты
- собственный объем ионов
- изменение локальной/общей диэлектрической проницаемости
- изменение количества свободного растворителя
- изменение энергии сольватации и структуры раствора
- и т.д.

## Альтернативные подходы

- Модель размытой квазикристаллической решетки  
 $\ln f_{\pm} = -k\sqrt[3]{c}$  (Дж.Гхош, 1918 г.)  
 $\ln \gamma_{\pm} = -k_1m^{1/3} + k_2m$
- Небольцмановские законы распределения
- Computation подходы на основе коррелятивных функций Боголюбова

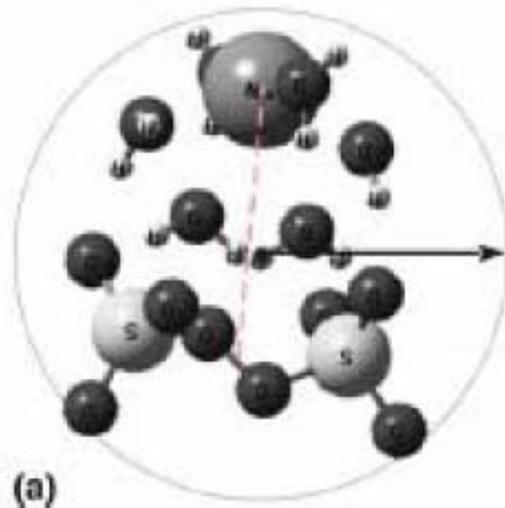
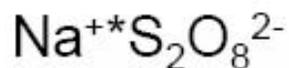
# Ионная ассоциация

3.6

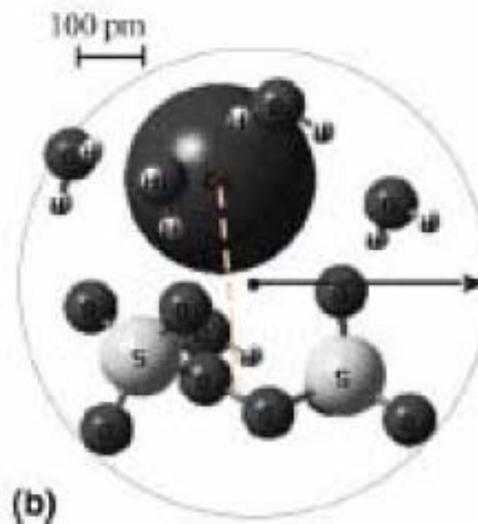
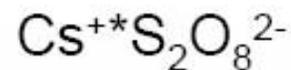
Электростатическое притяжение  
противоположно заряженных ионов больше  
энергии их теплового движения



**Ионная пара**



Сольватно-разделенная пара



Сольватно-неразделенная пара

*Прямая экспериментальная диагностика — электропроводность*

# Ионная ассоциация

**Н.Бьеррум (1926 г.)**

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

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

Вероятность найти соседа ( $j$ ) на поверхности сферы радиуса  $r$

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

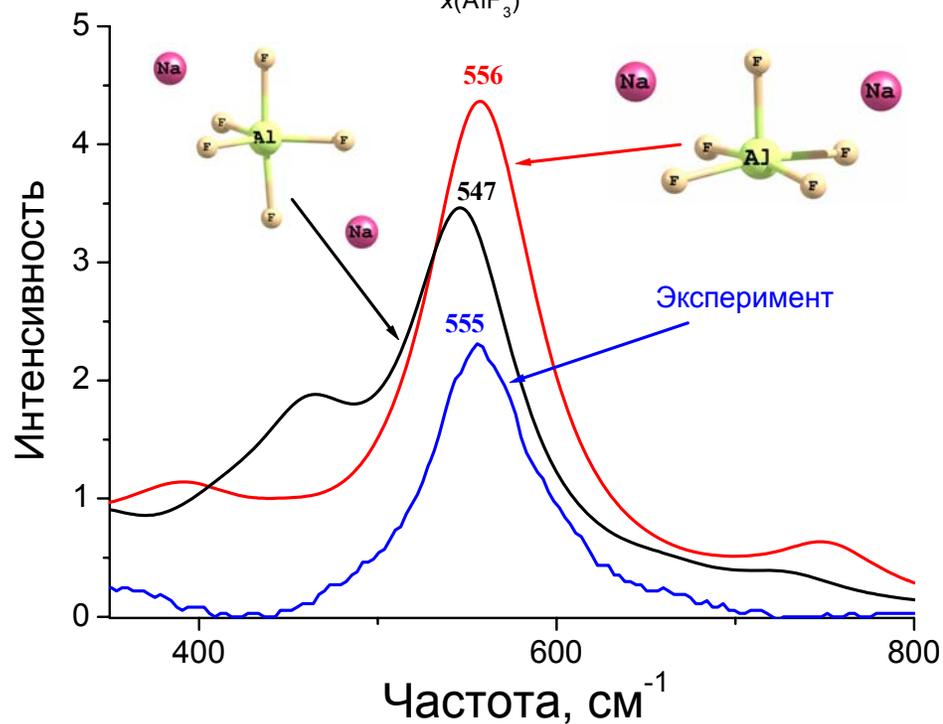
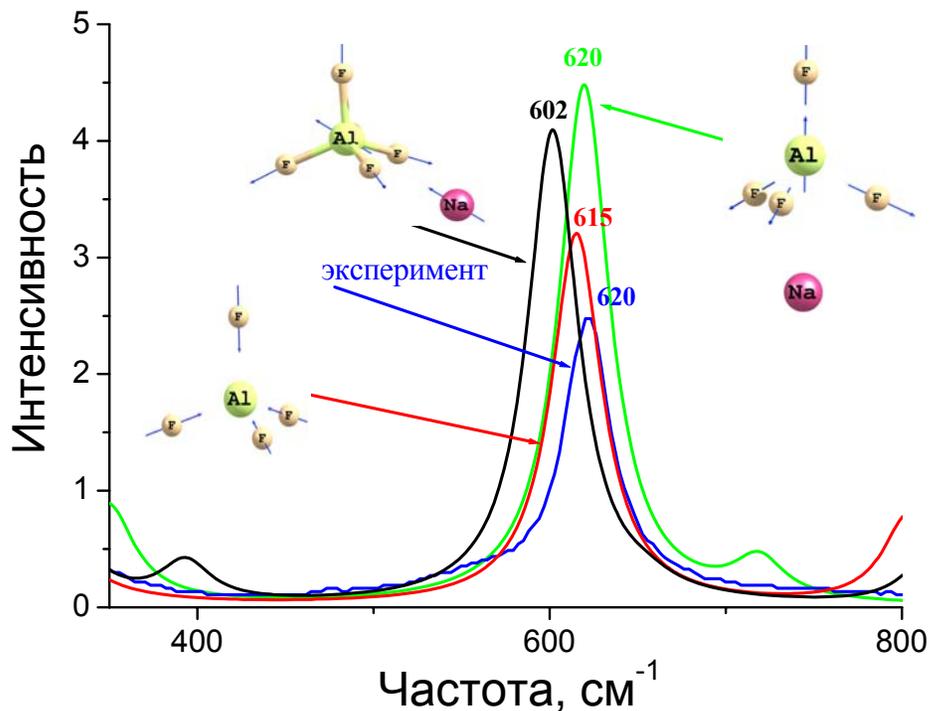
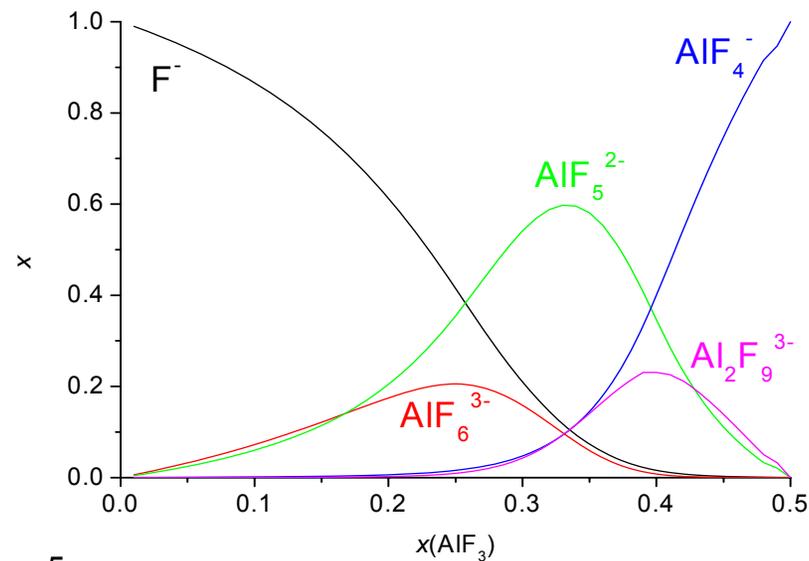
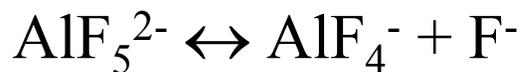
**Р.М.Фуосс (1958 г.)**

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

← Притяжение  
неэлектростатической  
природы

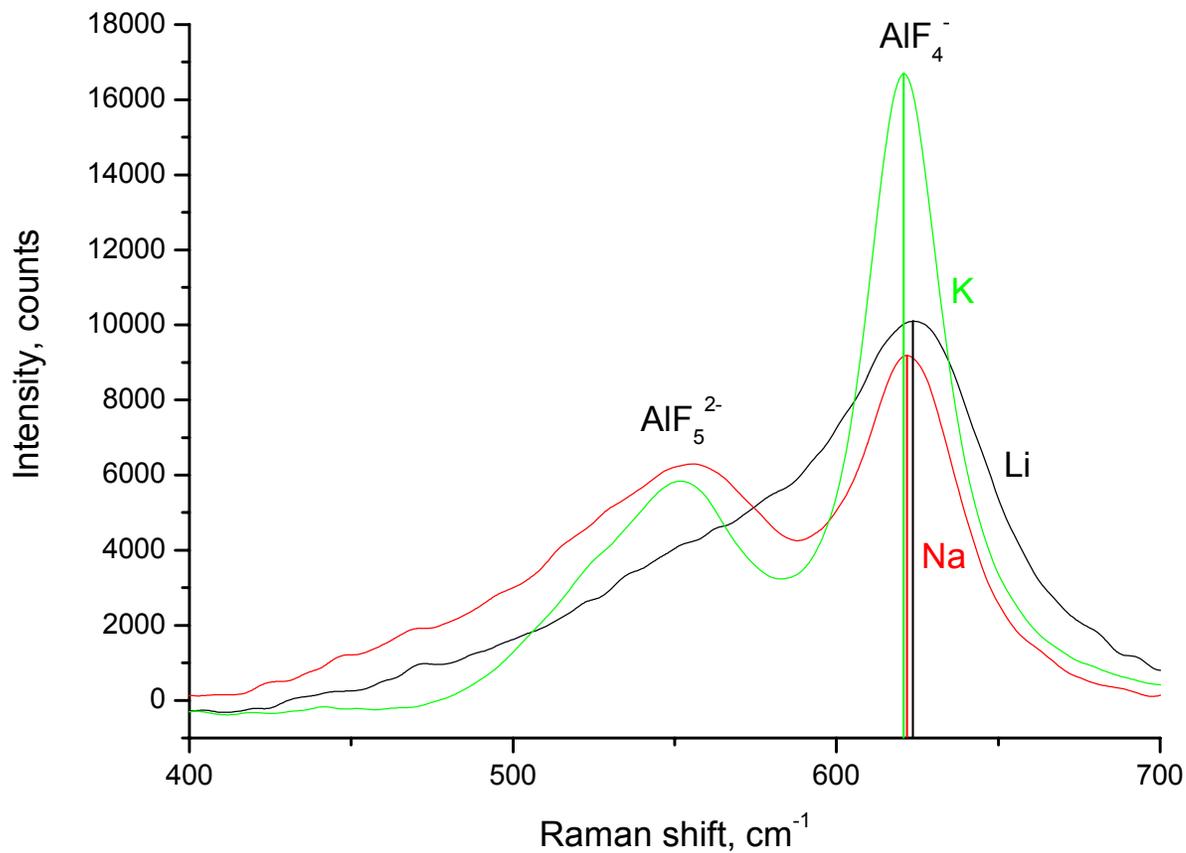
# Ионные расплавы

*Криолит-глиноземный  
расплав*

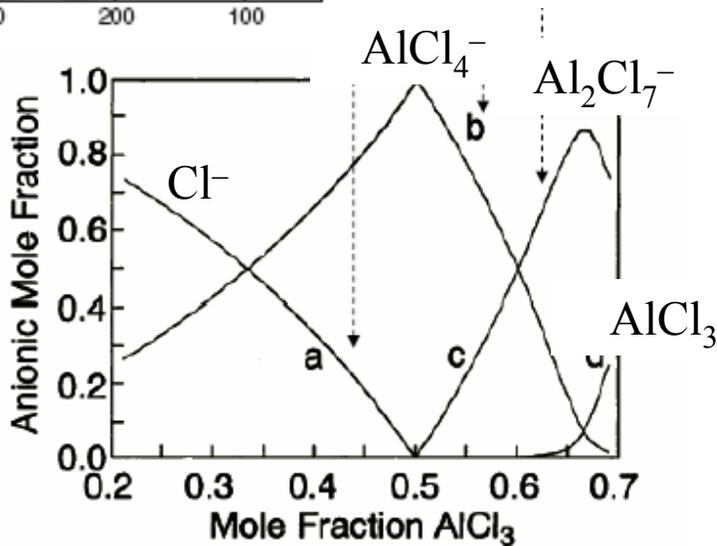
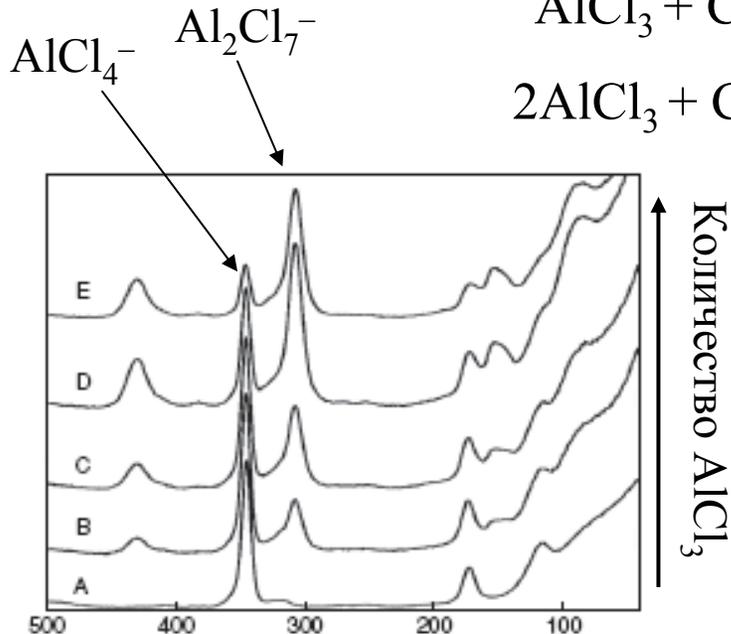
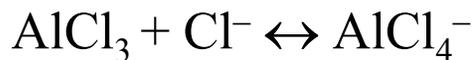


# Эффект природы катиона

	M=Li		M=Na		M=K	
	$\nu_{\max}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\max}$	$\Delta\nu$	$\nu_{\max}$	$\Delta\nu$
$M_3AlF_6$	556		550		540	
$AlF_4^-$	625	55	620	45	618	30
$AlF_5^{2-}$	565	110	555	60	551	43
$AlF_6^{3-}$	525	110	520	60	515	45



# Ионные жидкости



1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC)

