Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 6

Тема: Современные концепции и проблемы теории сильных электролитов

Цель: Познакомить с современными взглядами различных научных школ о теории сильных электролитов

Исторически так сложилось, что в теории активности электролитов сложилось противостояние двух концепций, отличающихся различной концентрационной зависимостью логарифма коэффициента активности (С1/2 и С1/3). Рассмотрим ранние наиболее важные работы в теории сильных электролитов.

Квазикристаллическая модель растворов сильных электролитов связана с работами Гхоша и Бьеррума. В 1918 году почти одновременно были опубликованы их работы, в которых концентрационная зависимость коэффициента активности представлена была и обоснована корнем кубическим. Оба они считали теорию Аррениуса не применимой к теории сильных электролитов. Теория Гхоша отличалась от многих других теорий тем, что процесс растворения рассматривался как переход молекул растворяемого вещества в раствор без изменения своей структуры, то есть в«кристаллоподобном» состоянии. Это означало, что при переходе в раствор ионы были также связаны, как и в кристалле, но только расстояние между ними были значительно увеличены. Молекулы растворителя находились внутри кристаллической решетки и играли роль инертной среды. Важным положением в этой теории был вывод о том, что средне ионный коэффициент активности зависит от концентрации следующим соотношением:

**ln**γ ± = **f (c1/3).**

Модель Гхоша удовлетворительно описывала свойства сильных электролитов, но ее простата не могла конкурировать с красивым математическим аппаратом Дебая-Хюккеля, предложенной несколько лет спустя после публикаций Гхоша. Позднее в 1921-1922 года Льюис предложил свою термодинамическую теорию активности. В ранних работах для коэффициента активности от концентрации он использует эмпирическое соотношение:

Для 1,1 зарядного электролита величина **а** принимается равной 0,413. После публикаций работ Дебая он изменяет ее на 0,5, а – коэффициент пропорциональности.

Среди электростатических теорий сильных электролитов наибольший и продолжительный успех имела и имеет модель Дебая-Хюккеля. Она впервые теоретически показала физический смысл введенного Льюисом понятия активности. В модели Дебая-Хюккеля электролит представлен на молекулярном уровне, а растворитель - в виде бесструктурной среды с постоянным значением диэлектрической проницаемости. В данной модели они отказались от квазикристаллической модели и ввели представление об ионной атмосфере. Теория построена на двух фундаментальных уравнениях- уравнении Пуассона и законе распределения Больцмана. Уравнение Пуассона связывает потенциал поля объемных зарядов с величиной их плотности в любой точке рассматриваемого пространства. Описание взаимодействия ионов в растворе посредством уравнения Пуассона предполагает замену локализованных зарядов их непрерывным распределением по всему объему раствора.

Вскоре после публикаций работ Дебая и Хюккеля многие ученые показали, что теория применима к очень разбавленным растворам и ограничили ее применимость в растворах больших концентраций. Второе и третье приближения в теории Дебая-Хюккеля расширили концентрационную область ее применения. Во всех трех уравнениях коэффициент активности в модели Дебая-Хюккеля зависит как: **ln**γ ± = **f (c1/2).**

Красивая математическая форма теории Дебая, доступность ее понимания и возможность рассчитывать коэффициенты активности при малом наборе исходных данных привели к попыткам ее усовершенствования. Продолжением работ в этом направлении можно считать добавление Гюнтельберга для водных растворов запись второго приближения в следующей форме:

Гюгенгейм показал, что согласие между расчетом и экспериментом можно скорректировать, используя формулу:

Где - постоянная величина, индивидуальная для каждого электролита. Дэвис модифицировала уравнение Гюгенгейма, предложив запись ее следующей формулой:

Формулу Дэвис следует считать наиболее удачной, хорошо описывающей экспериментальные данные вплоть до концентраций 0,2 М для различных типов электролитов, кроме типа М2 (А)3 .

Возрождение интереса к зависимости **ln**γ ± = **f (c1/3)** произошло в конце пятидесятых годов, особенно после работ Фрэнка и Томпсона, которые 1959 году поставили под сомнение корректность теории Дебая для описания даже очень разбавленных растворов.

Свое заключение они построили на опытном материале, который показал, что с увеличением точности эксперимента даже в очень разбавленных растворах коэффициент активности изменяется в соответствии с **с1/3 .** В том же году Глюкауф опытным путем подтвердил практическую значимость аргумента **с1/3** и предложил вариант описания средне ионного коэффициента активности для 1,1- электролита с двумя подгоночными параметрами в широком интервале концентраций.

В 1982 г. Мэрфи, анализируя причины возрождения интереса исследователей к зависимости **с1/3**, мотивировал их следующими аргументами:

а) обнаружением ее в работах многих экспериментаторов,

б) подтверждением квазикристаллической структуры растворов сильных электролитов рентгенографическими и электронографическими методами,

в) квазикристаллическое строение раствора сильного электролита должно быть наиболее вероятной структурой при наличии сил отталкивания, ведущих в комплексе с силами притяжения к упорядочению взаимного расположения ионов в растворе.

Из работ, базирующихся на квазикристаллической модели, более позднего периода по сравнению с Гхошем, следует упомянуть теорию Л.Баха (1972-1973 гг.) и теорию И.Раффа (1977-1979 гг.).

В основе теории Баха лежат следующие положения:

а) ионы - несжимаемые сферы с локализацией заряда в центре;

б) вода - непрерывная среда, имеющая градиент диэлектрической приницаемости вблизи иона: в интервале 4 А ε изменяет свою величину от 4-5 до обычного макроскопического значения,

в) для описания квазикристаллической модели раствора возможно использование математического аппарата, применяемого при описании кристаллической решетки и представление много частичных взаимодействий ионов с помощью постоянной Маделунга.

Учет градиента диэлектрической проницаемости вблизи иона приводит к замене выражения парного потенциала взаимодействия:

**Φ= z z e2/ r** ε

на модифицированный вариант

**Φ= z z e2/ r** ε **+ в/ r3**

где **в** - некоторая характеристика, непосредственно связанная с **∂ε/∂r** вблизи иона.

Конечный результат решения задачи в теории Баха имеет вид:

**lnγ c± =** −**Ac1/3** + **Bc** ,

где А - постоянная, отожествляемая Бахом с постоянной Маделунга конкретной кристаллической структуры, В - подгоночный параметр.

Для расчета величины “А” для 1,1 зарядного электролита Бах использовал структуру объемно центрированной решетки, а для 2,1 - электролита -структуру флюорита. Такая строгая аналогия не позволила Баху применить предложенный им метод к описанию свойств электролитов другой зарядности.

Диапазон концентраций, охватываемый теорией Баха, для 1,1 -электролита соответствует 0,006 - 4m.

Основные положения теории Раффа аналогичны идеям Баха, хотя предложенный им вариант решения задачи существенно отличен.

Эффективность расчета **ln**γ ± в разбавленных растворах примерно идентична методу Баха. Для описания свойств концентрированных растворов Рафф не использует подгоночных параметров, вследствие чего, как и следовало ожидать, согласие между расчетом и экспериментом не наблюдается за исключением только свойств солей цезия.

**Уравнение Кузнецовой (1982-1992 гг.).**

В 1982 г. профессором МГУ им. М.В.Ломоносова Е.М. Кузнецовой было предложено уравнение для описания концентрационной зависимости средне ионных коэффициентов активности 1,1 - электролитов, а в 1986 г. - для электролитов любого типа зарядности, строгое обоснование которых дано в 1992 г. на основе корреляционных функций распределения. Общий вид уравнения Кузнецовой несколько напоминает формулу Баха, к которой добавлен член с **m4/3** - результат учета поляризационных эффектов при взаимодействии ионов:

**ln**γ ± = -Аm1/3 + Bm + Cm4/3

Это слагаемое, практически незаметное при малых концентрациях становится существенным в случае концентрированных растворов.

Уравнение содержит один подгоночный параметр, т.к. задача решена на уровне Мак Миллана-Майера, и хорошо описывает **ln**γ ± в широком диапазоне концентраций: для 1,1 - электролитов он равен 0,005 - 10 m. В отличие от описания Баха уравнение Кузнецовой более универсально – оно применимо к электролитам любого заданного типа. Кроме того, несмотря на формальную идентичность уравнений Баха и Кузнецовой для коэффициентов активности в разбавленных растворах: **ln**γ **m**±= −**Am1/3** результаты вычислений по уравнению Кузнецовой лучше согласуются с экспериментом из-за отличия в значениях параметра А как следствия разных путей решения задачи.

Вывод уравнения Е.М. Кузнецовой более точен. Он менее строг, но позволяет более наглядно оценить роль вклада отдельных слагаемых в уравнении зависимости **ln**γ ± от концентрации. Решение задачи поcтроено на кажущейся аналогии структуры растянутого ионного кристалла со структурой электролита в растворе.

Предлагаемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.

3. Кузнецова Е.М. Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 6. С.976-981.