

УДК 541.123.21

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2003 г. В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет

Проведен неэмпирический расчет структуры ионной пары, который показал, что элементарный транспортный акт реализуется при разрыве как ионной связи, так и водородной связи между молекулами воды гидратных оболочек, причем вклад в потенциальный барьер энергии водородной связи на порядок больше ионной. Проведен расчет коэффициента самодиффузии воды и на его основе получены эквивалентные электропроводности растворов сильных электролитов. Найден метод расчета концентрационной зависимости электропроводностей до концентрации 1 моль/л.

ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени учебники по физической химии и электрохимии поддерживают иллюзию существования разработанной теории электролитов и в первую очередь иллюстрируют ее электростатической теорией Дебая-Хюккеля, хотя она полностью корректна до редко используемых концентраций, не превышающих $5 \cdot 10^{-4}$ моль / л (область Дебая). Использование теории при более высоких концентрациях связано с введением эмпирических коэффициентов, не решающих проблему прогноза термодинамических и кинетических свойств растворов электролитов. Обратим внимание на то, что автор электростатической теории П. Дебай сам полагал, что “достаточно удовлетворительной теории сильных электролитов пока не создано” [1]. Принципиальным ограничением электростатической теории Дебая и Хюккеля является то, что растворитель в ней представляет бесструктурную среду, причем электролит рассматривается с микроскопической, а растворитель – с макроскопической точки зрения. Такое противоречие приводит к тому, что учитывается только кулоновское взаимодействие между ионами и не рассматриваются как влияние молекул растворителя на электролит (ион-дипольное), так и взаимодействие между молекулами растворителя (диполь-дипольное) [2]. В настоящей работе развиты представления, которые основаны исключительно на микроскопическом подходе к теории электролитов. В работе анализируются как ион-дипольные взаимодействия между ионом и молекулами растворителя (воды), так и диполь-дипольные взаимодействия между молекулами сольватов (гидратов), а также ион-ионные взаимодействия, которые, как показывают квантовохимические расчеты, имеют меньшие величины, чем диполь-дипольные взаимо-

действия, приводящие в водных растворах к образованию достаточно прочных водородных связей.

ОПТИМИЗИРОВАННАЯ СТРУКТУРА ИОННОЙ ПАРЫ

Рис. 1 показывает результат неэмпирического расчета фрагмента водного раствора хлорида натрия, содержащего гидратированные ионы. Расчет был проведен методом МО ЛКАО, который использует процедуру самосогласованного поля Хартри-Фока в сочетании с представлением молекулярных орбиталей (МО) в виде линейных комбинации атомных орбиталей (АО). Для расчета структуры гидратированной ионной пары был использован минимальный базисный набор STO-3G, в котором АО слэтерского типа аппроксимируются тремя функциями Гаусса. Минимальный базис STO-3G достаточно корректен для расчета структуры. Ошибки при выборе минимального базиса в длинах связей имеют величины около 0.003 нм и углов около 4° . Значительные ошибки возникают при вычислении энергий больших молекул, слабых связей и частот колебательных спектров. Таблица 2 показывает резуль-

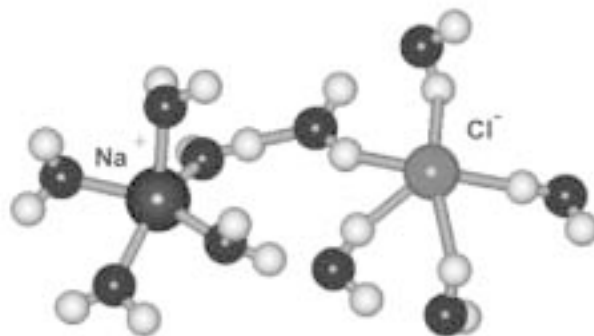


Рис. 1. Оптимизированная при расчете *ab initio* модель гидраторазделенной ионной пары раствора хлорида натрия

Таблица 1
Длины и типы связей в гидраторазделенной ионной паре хлорида натрия

Связь	Тип связи	Расстояние, нм
$Na^+ - O (H_2O)$	Ион-дипольная	0.211
$Cl^- - H (H_2O)$	Ион-дипольная	0.222
$O - H$	Ковалентная	0.099
$O \dots H$	Водородная	0.155
$O (H_2O) \dots O (H_2O)$	Водородная	0.254
$Na^+ - Cl^-$	Ионная	0.585

таты расчета определяющих длин связей в оптимизированной структуре, представленной на рис.1.

Среднее расстояние между катионом натрия и кислородом первого слоя гидратной воды соответствует величине рассчитанной *ab initio* для одного гидратированного иона натрия [3]. Ковалентная связь атомов кислорода и водорода в оксигруппе несколько слабее, чем в жидкой воде (0.096 нм), а расстояния между атомами кислорода близки к соответствующим расстояниям в ассоциатах тримера и тетрамера [4]. При наложении на систему градиента электрического потенциала возникает миграция ионов в противоположных направлениях, для чего требуется разрыв по крайней мере одной из водородных связей, соединяющих гидратные оболочки катиона и аниона, а также ионной связи между катионом и анионом. Водородная связь в чистой воде имеет величину 19.3 кДж/моль, которая близка к энергиям активации самодиффузии молекул воды, вязкого течения и диэлектрической релаксации [5]. Электростатическую энергию, необходимую для разрыва связи катиона и аниона, можно подсчитать по уравнению

$$E_{el} = \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon r_o}, \quad (1)$$

где r_o – расстояние между ионами в оптимизированной структуре, z_+ – число зарядов катиона, z_- – число зарядов аниона, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость. Если взять для расчета диэлектрическую проницаемость водной среды, то для разрыва катионов натрия и анионов хлора необходима энергия 3.0 кДж/моль, что много меньше энергии водородной связи 19.3 кДж/моль. В связи с этим в электрохимических необратимых процессах, протекающих в растворах определяющим вкладом в энергию активации является в большинстве случаев водородная связь, а не электростатическое взаимодействие, как это принимается в теории Дебая и Хюккеля.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ВОДЫ

Самодиффузия является стохастическим процессом, который можно описать уравнением броунов-

ского движения, полученным А. Эйнштейном при сравнении распределения Гаусса и решения краевой задачи диффузии на бесконечной прямой [6]. Эти уравнения имеют общие и различные величины. Приравняв различающиеся величины в функции распределения Гаусса и решении краевой задачи диффузии, А. Эйнштейн получил уравнение для случайного блуждания частицы на прямой

$$\delta = \sqrt{2 D t}, \quad (2)$$

в котором δ – путь, пройденный частицей при случайном блуждании, D – коэффициент самодиффузии, t – время. Таким образом, для коэффициента одномерной самодиффузии имеем выражение

$$D = \frac{\delta^2}{2 t} \quad (3)$$

Развивая микроскопическую теорию конденсированного состояния Я.И. Френкель, получил для времени пребывания частицы в потенциальной яме t уравнение [7]

$$t = t_o \exp \frac{E}{kT}, \quad (4)$$

связывающее эту величину с периодом колебаний частицы в связанном состоянии на дне потенциальной ямы t_o , энергией выхода из потенциальной ямы E , нормируемой на статистическую температуру kT . Подставляя (4) в (3) получаем используемое для расчета коэффициента самодиффузии уравнение теории конденсированного состояния

$$D = \frac{\delta^2}{2 t_o} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right). \quad (5)$$

Трудностью в применении данного уравнения является отсутствие информации о длине активированного скачка, периоде колебаний и энергии активации процесса. В связи с этим необходимо принять две гипотезы, которые могли бы помочь рассчитать коэффициент самодиффузии воды. О.Я. Самойлов предложил модель воды в виде льдоподобного каркаса молекул, связанных водородными связями (s – молекулы), внутри которых находятся молекулы, не связанные водородными связями с соседними (v – молекулы) [8]. Этому состоянию соответствует повышенная радиальная плотность распределения воды с максимумом 0.35 нм. Рассмотрим элементарный процесс как разрыв водородных связей между молекулами воды, и переход их в пустоты, мигрируя в которых не требуется преодолевать потенциальный барьер.

Вторая гипотеза для расчета коэффициента самодиффузии воды была предложена нами в работе [9]. В ее основе лежит предположение, что разрыв водородных связей происходит при возбуждении минимального энергетического уровня внутримолекулярных колебаний воды, которым является пере-

ход с фундаментального на первый энергетический уровень деформационных колебаний воды

$$E(0,0,0) \rightarrow E^*(0,1,0). \quad (6)$$

Волновое число деформационных колебаний в жидкой воде имеет величину 1645 см^{-1} . Во-первых, эта величина позволяет вычислить период единичных колебаний молекулы воды по уравнению

$$t_0 = \frac{1}{c \omega_2}, \quad (7)$$

в котором c – скорость света, ω_2 – волновое число деформационных колебаний воды. Во-вторых, она позволяет рассчитать энергию фонона деформационных колебаний с помощью уравнения Планка

$$E = h c \omega_2. \quad (8)$$

Рассчитанная величина 19.3 кДж/моль хорошо согласующуюся с экспериментальной энергией разрыва водородной связи [5], что позволяет сделать прогноз об определяющей роли возбуждения минимальных внутримолекулярных колебаний в передаче энергии, получаемой при тепловой флуктуации в воде [9]. Используя эти величины, мы рассчитали коэффициент самодиффузии воды

$$D = \frac{(3.3 \cdot 10^{-8})^2}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-14}} \exp\left(-\frac{19.3}{2.5}\right) = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}, \quad (9)$$

который достаточно близок к экспериментальной величине $2.27 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, полученной интерферометрическим измерением границы между H_2O и D_2O с очень высокой воспроизводимостью, однако не исключающей наличие систематической ошибки вследствие использования изотопа дейтерия.

РАСЧЕТ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одним из допущений кинетической теории жидкостей является представление частицы в виде объекта идеальной симметрии – шара. Для силы сопротивления движению шара в вязкой жидкости (f) Стоксом было найдено решение стационарного уравнения переноса импульса (уравнение Навье-Стокса)

$$f = 6 \pi r \eta v, \quad (10)$$

где r – радиус шара, η – динамическая вязкость, v – поступательная линейная равномерная скорость движения шара. Отношение скорости к действующей силы называют подвижностью (u). Из решения (10) для подвижностей имеем отношение

$$u = \frac{v}{f} = \frac{1}{6 \pi r \eta}. \quad (11)$$

Уравнение Нернста-Эйнштейна связывает коэффициент диффузии с подвижностью или эквивалентной электропроводностью (λ)

$$D = k T u = \frac{k T}{F} \lambda, \quad (12)$$

где R – газовая постоянная, z – число зарядов иона, F – постоянная Фарадея. Подставляя (11) в уравнение (12) получаем для коэффициента диффузии

$$D = \frac{k T}{6 \pi r \eta} \quad (13)$$

Разделив коэффициент диффузии иона на коэффициент самодиффузии воды, получаем

$$\frac{D_i}{D_w} = \frac{r_w}{r_i} \quad (14)$$

В работе [9] нами были по уравнению (14) рассчитаны коэффициенты диффузии ионов при использовании рассчитанного коэффициента самодиффузии воды $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и радиуса молекулы $1.74 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ воды [10]. Радиусы гидратированных ионов были взяты из учебника [11]. В настоящей публикации с помощью уравнений (12), (14) и уравнения, связывающего эквивалентные электропроводности ионов

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i \quad (15)$$

были рассчитаны эквивалентные электропроводности некоторых электролитов. Результат расчетов приведен в таблице 2. Анализируя приведенные в таблице результаты, можно сказать о хорошем согласовании рассчитанных и экспериментальных результатов, взятых из монографии [12]. Ключевым моментом при проведении расчетов эквивалентных электропроводностей явился независимый расчет коэффициента самодиффузии воды, который стал исходной калибрующей величиной, позволяющей рассчитывать производные величины с помощью уже известных уравнений.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных и экспериментальных эквивалентных электропроводностей сильных электролитов в воде

Электролит	Эквивалентные электропроводности, $\text{см}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ экв}^{-1}$		Относительная Ошибка, %
	Эксперимент	расчет	
<i>LiCl</i>	115.0	115.1	0.09
<i>NaCl</i>	126.4	127.2	0.63
<i>Na₂SO₄</i>	129.9	130.5	0.46
<i>KCl</i>	149.9	152.0	1.40
<i>KNO₃</i>	145.0	147.8	1.93
<i>MgCl₂</i>	129.4	129.4	0
<i>CaCl₂</i>	135.8	136.2	0.29
<i>BaCl₂</i>	140.0	141.0	0.71

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Одним из принципиальных положений теории необратимых процессов в растворах электролитов является концентрационная зависимость электропроводности, которая в теории Дебая, Хюккеля, Фалькенхагена и Онзагера рассмотрена с позиций ион-ионного взаимодействия. Развита ими теория, позволила найти коэффициент b эмпирического уравнения Кольрауша

$$\Lambda = \Lambda_o - b \sqrt{C}, \quad (16)$$

в котором Λ_o – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, C – концентрация. Однако развитая теория позволила корректно рассчитывать эквивалентные электропроводности только до концентрации 0.001 моль/л, а для концентраций до 0.1 моль/л вводить эмпирические параметры.

В настоящей статье развит подход, позволяющий получать удовлетворительные результаты вплоть до концентраций 1 моль/л без привлечения эмпирических коэффициентов. Для этого из уравнений (5) и (12) мы получили соотношение

$$\Lambda = \Lambda_o \exp \left(- \frac{E - E_o}{kT} \right), \quad (17)$$

в котором E – энергия активации электропроводности при данной концентрации, E_o – энергия активации электропроводности при бесконечном разбавлении. Энергия активации при бесконечном разбавлении с точки зрения представлений, развитых в первом разделе, является энергией разрыва водородной связи E_H , а энергия активации при данной концентрации является суммой энергии разрыва водородной и ионной связи $E_H + E_{el}$, причем энергия водородной связи на порядок больше энергии электростатического взаимодействия. При допущении, что энергии водородной связи при бесконечном разбавлении и при реальной концентрации равны, можно получить их вычитанием уравнение, в котором остается только электростатическая энергия

$$\Lambda = \Lambda_o \exp \left(- \frac{E_{el}}{kT} \right) \quad (18)$$

Для расчета электростатического взаимодействия применим уравнение (1), в котором в качестве r_o будем принимать расстояние между ионами одного заряда, которое необходимо преодолеть им при активированном скачке

$$r_o = \sqrt[3]{\frac{1}{N_a (C_+ + C_-)}}, \quad (19)$$

где N_a – число Авагадро, C – концентрации ионов, имеющие размерность моль · см³. На рис. 2 результаты расчета концентрационной зависимости раствора хлорида натрия по полученному нами урав-

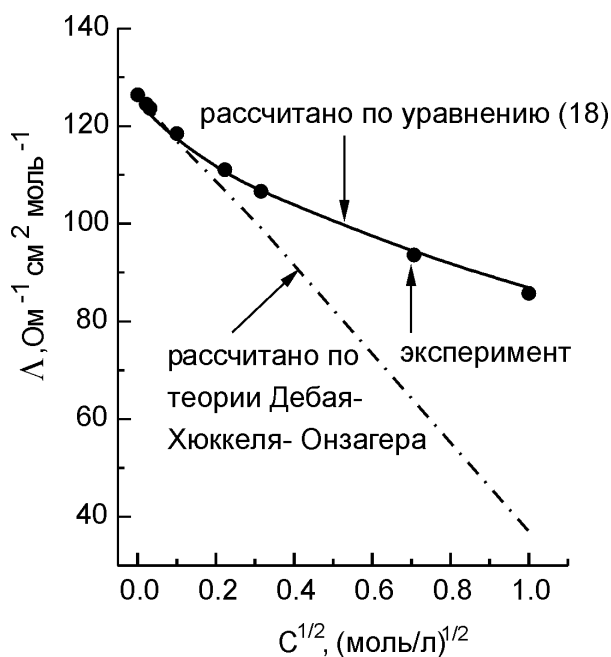


Рис. 2. Концентрационная зависимость молярной электропроводности раствора хлорида натрия (кружки показывают экспериментальные значения, сплошная линия рассчитана по уравнению 18, пунктирная – рассчитана по теории Дебая-Хюккеля-Онзагера)

нению (18) сравниваются с результатами расчета по теории Дебая-Хюккеля-Онзагера и экспериментальными результатами.

Степень диссоциации α , согласно теории Аррениуса, рассчитывается как отношение эквивалентных электропроводностей при данной концентрации и при бесконечном разбавлении

$$\alpha = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_o} = \exp \left(- \frac{E_{el}}{kT} \right), \quad (20)$$

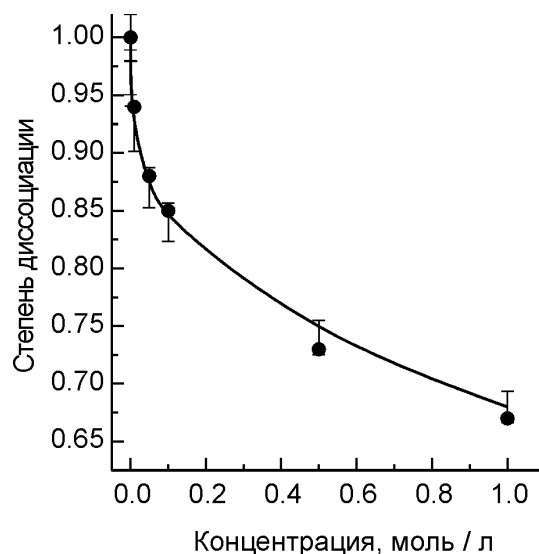


Рис. 3. Зависимость степени диссоциации хлорида натрия от концентрации (кружки соответствуют экспериментальным значениям, линии – рассчитаны по уравнению 19)

Рис. 3 показывает зависимость степеней диссоциации растворов хлорида натрия как функцию концентрации. На приводимом рисунке экспериментальные и рассчитанные по уравнению (19) величины с точностью до 2% согласуются между собой.

ВЫВОДЫ

1. Проведенный неэмпирический расчет гидраторазделенной ионной пары показал, что ионы связаны прочными ион-дипольными взаимодействиями с молекулами первого слоя гидратной, слабым электростатическим ион-ионным взаимодействием и в сравнении с ним более сильным диполь-дипольным взаимодействием (водородной связью). Из анализа структуры следует, что для элементарного транспортного акта необходим как разрыв водородной, так и ионной связи, однако вклад в энергию активации водородной связи значительно выше, чем электростатического взаимодействия.

2. Было развито предложение о механизме трансляции энергии тепловых флуктуаций через молекулы воды фононами деформационных колебаний, имеющих энергии близкие к энергии водородной связи, энергий активации самодиффузии воды и ее вязкого течения. При таких допущениях был рассчитан коэффициент самодиффузии воды, который позволил проводить расчеты коэффициентов диффузии и эквивалентных электропроводностей.

3. Были рассчитаны эквивалентные электропроводности как функции концентрации вплоть до ее величин 1 моль/л, что значительно превышает величины, рассчитываемые с помощью известных неэмпирических теорий. Анализ показал, что электростатическая теория Дебая-Хюккеля не рассматривала возможность расчета термодинамических и кинетических величин при бесконечном разбавлении и принимала, в частности, экспериментальную величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Для ее независимого расчета принципиальным является рассмотрение энергии водородной связи между молекулами гидратной воды. При развитии точности квантохимических расчетов энергий взаимодействия появится возможность априорного расчета термодинамических и кинетических свойств растворов электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Debye P. Molecular Forces – In. Electrolytes. Oxford, Pergamon Press, 1962, P. 1-5.
2. Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, С. 243.
3. Шапошник В.А., Бутырская Е.В., Чудин П.М. Компьютерное моделирование гидратации катионов в водных растворах и ионообменниках // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. № 3. С. 287-294.
4. Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и свойств ассоциатов воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. № 5. С. 599-604.
5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975, С. 220.
6. Эйнштейн А. Собрание трудов. Т.3. М.: Наука, 1966. С. 118.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
8. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 182 с.
9. Шапошник В.А. Диффузия и электропроводность водных растворов сильных электролитов // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 638-643.
10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М., ИЛ, 1962. 1148 с.
12. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 628 с.