

Г.Г.Асеев

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СИЛЫ

Получен потенциал межчастичных взаимодействий в концентрированных растворах электролитов в стационарном состоянии, учитывающий электростатические, сольватационные (гидратационные) взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса и слабые химические связи, возникающие между гидратными оболочками.

Существующие эмпирические и полуэмпирические методы расчета хотя и позволяют с высокой точностью определить физико-химические свойства водных концентрированных многокомпонентных растворов электролитов [1–3], требуют математической обработки громадного экспериментального материала и не дают представления о строении и характере взаимодействий в растворе вода—ион.

Во многих “физических” теориях, одной из весьма цитируемых до настоящего времени есть теория Дебая–Хюккеля, рассматривающая определенную закономерную упорядоченность распределения субстратов в хозяине, а основополагающими моментами является понятие ионной атмосферы и ее толщины. Под ионной атмосферой понимается, что каждый субстрат оказывается окруженным определенной плотностью электрических зарядов и считается, что свойства растворов сильных электролитов зависят от соотношения электростатических сил ионных полей, обусловленных только их зарядами. Учет ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий не ведется. Такие концепции правильно описывают разбавленные растворы электролитов.

Будем представлять строение и особенности водного раствора электролита, используя структурно-термодинамический подход [4]. Структура и свойства растворов электролитов зависят от взаимодействий между рецепторами растворителя и субстратами ионов [5, 6]. Первоначальное растворение субстрата гостя оказывает наибольшее влияние на взаимодействие рецепторов хозяина — вокруг субстратов ионов формируется предорганизация хозяина в соответствии с комплементарностью на основе хелатного и макроциклического эффектов, определяемой

сольватированным гостем и сеткой Н-связей хозяина. Образуются комплексы в исходной сетке воды. Дальнейшее добавление гостя приводит к последовательному нарушению Н-связей хозяина, которые обуславливаются образованием супермолекул (агрегатов комплексов). Активация потери структуры хозяина происходит при концентрациях гостя, соответствующих образованию супрамолекулярных ансамблей (суперкомплексов), то есть, в общем случае, это полимерные водные расплавы кристаллогидратов или солей, гидроксидов и кислот. Формирование супермолекул и супрамолекулярных ансамблей при последующем повышении концентрации электролита приводят к такой предорганизации хозяина, когда при связывании не происходит ни энтропийно ни энтальпийно невыгодных перестроек, которые понижали бы полную свободную энергию комплексообразования. В концентрированных зонах электролитов первичная структура воды полностью нарушена и стерические и многие другие факторы играют определяющую роль в процессах новой предорганизации хозяина. Структура супрамолекулярных ансамблей определяется закономерностями координационной химии, при которых молекулы воды выступают как равноправные лиганды.

Постановка задачи. В стационарном состоянии зоны разбавленных растворов, ионы растворителя располагаются по регулярной структуре со сферической симметрией. Между катионами и анионами возникают дальнедействующие силы электростатического взаимодействия. Из уравнения Максвелла для электростатических полей выводится уравнение электростатической части потенциала межчастичного взаимодействия между ионами гостя (ψ_{el}^0). Для опи-

сания массовых содержаний солей от разбавленных до концентрированных при выводе уравнения потенциала межчастичных взаимодействий учитываются различные флуктуации концентраций ионов вблизи рассматриваемого статистиками Максвелла–Больцмана, Ферми–Дирака, Бозе–Эйнштейна.

В отличие от предыдущих различных публикаций по этому направлению в потенциал межчастичных взаимодействий супрамолекулярной структуры хозяин—гость включаются не только электростатические силы, но и различные ионно-дипольные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, межчастичные слабые водородные связи и силы отталкивательного характера. В данной работе рассматриваются подробно электростатические взаимодействия.

Потенциал межчастичных взаимодействий. В первую очередь, исходя из постановки задачи, необходимо определение функций распределения f_{ij} и f_{ji} , которые должны быть применимы к растворам электролитов в общем случае, независимо от того, находятся ли эти растворы в равновесном или возмущенном состоянии. Эти факторы не являются взаимно независимыми. Была получена функция распределения для нестационарных полей, а затем в предельном переходе — для стационарных [7], и мы будем использовать полученные выражения в нашем рассматриваемом случае.

В агрегате хозяин—гость содержатся электрические заряды, находящиеся неподвижно, соотношение между напряженностью электрического поля, создаваемой этими зарядами, и плотностью заряда описывается уравнением Максвелла для электростатических полей:

$$\operatorname{div} \epsilon_S \epsilon_0 E^0 = \rho_{sr}^0, \quad (1)$$

где ϵ_S — диэлектрическая постоянная растворителя (о ней мы поговорим в последнем подразделе); ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; E^0 — напряженность электрического поля, в/м; ρ_{sr}^0 — объемная плотность электрического заряда, Кл/м. Здесь и в дальнейшем значок "0" обозначает стационарное состояние среды.

Согласно этому уравнению, дивергенция напряженности электрического поля в любой точке среды пропорциональна плотности заряда в этой точке. В растворе электролита плот-

ность заряда на расстоянии \vec{r}_{ij}^0 от i -ионов равна $n_{j, sr}^0 |z_{je}|$, а от j -ионов — $n_{i, sr}^0 |z_{ie}|$.

Суммарная плотность заряда запишется следующим образом:

$$\rho_{sr}^0 = n_{i, sr}^0 |z_{ie}| e - n_{j, sr}^0 |z_{je}| e. \quad (2)$$

Уравнение Максвелла (1) для раствора электролита с выражением (2) приобретает вид:

$$\operatorname{div} E^0 = \frac{1}{\epsilon_S \epsilon_0} (n_{i, sr}^0 |z_{ie}| e - n_{j, sr}^0 |z_{je}| e). \quad (3)$$

Для учета различных флуктуаций ионов будем считать, что они подчиняются статистикам Максвелла–Больцмана:

$$n_{i, sr}^0 = n_i \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right), \quad n_{j, sr}^0 = n_j \exp\left(\frac{-U_{ij}}{kT}\right), \quad (4)$$

Ферми–Дирака:

$$n_{i, sr}^0 = \frac{n_i}{[\exp(-U_{ij}/kT) + 1]_i},$$

$$n_{j, sr}^0 = \frac{n_j}{[\exp(-U_{ji}/kT) + 1]}, \quad (5)$$

Бозе–Эйнштейна:

$$n_{i, sr}^0 = \frac{n_i}{[\exp(-U_{ij}/kT) - 1]_i},$$

$$n_{j, sr}^0 = \frac{n_j}{[\exp(-U_{ji}/kT) - 1]}, \quad (6)$$

где U_{ij} и U_{ji} — потенциальная энергия взаимодействия ионов в растворе, Дж.; k — постоянная Больцмана, равная $1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура, К.

Такое количество противоречивых статистик связано с тем, что в области малого массового содержания электролита гостя в растворе его можно рассматривать именно как раствор электролита, но в области высоких его концентраций в растворе присутствуют суперкомплексы. На наш взгляд, супрамолекулярная структура хозяин—гость меняются местами и наступает зона закономерностей координационной химии, где вода — хозяин выступает как лиганд — гость. Такое состояние могут описать только различные статистические распределения. Переход от Ферми- и Бозе-квантовых частиц к классическим для указанных статистик продемонстрирован в работе [8].

Согласно уравнению (8) из работы [7]:

$$|z_j|ef_{ij}^0 = n_j \rho_{j\ sr}^0 = |z_i|ef_{ji}^0. \quad (7)$$

Для определения $\rho_{j\ sr}^0$ и $\rho_{i\ sr}^0$ подставим соотношения (4)—(6) в уравнение (2):

$$\begin{aligned} \rho_{sr}^0 = & n_i |z_i| e \left\{ \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) + \frac{1}{[\exp(-U_{ij}/kT) + 1]} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{[\exp(-U_{ji}/kT) - 1]} \right\} - n_j |z_j| e \left\{ \exp\left(-\frac{U_{ji}}{kT}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{[\exp(-U_{ji}/kT) + 1]} + \frac{1}{[\exp(-U_{ij}/kT) - 1]} \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Учтем, что в растворе хозяина соблюдается условие электронейтральности:

$$n_i |z_i| e + n_j |z_j| e \quad (9)$$

Используя (9), из (8), после некоторых преобразований, получаем:

$$\begin{aligned} \rho_{j\ sr}^0 = & n_j |z_j| e \left[\text{th}(U_{ij}/2kT) - 2\text{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \text{cth}(U_{ij}/2kT) \right]; \\ \rho_{i\ sr}^0 = & n_i |z_i| e \left[\text{th}(U_{ji}/2kT) - 2\text{sh}(U_{ji}/kT) - \right. \\ & \left. - \text{cth}(U_{ji}/2kT) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

С учетом (10) соотношение (7) будет выглядеть:

$$\begin{aligned} |z_j|ef_{ij}^0 = & n_j n_i |z_j| e \left[\text{th}(U_{ij}/2kT) - 2\text{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \text{cth}(U_{ij}/2kT) \right] = n_j n_i |z_i| e \left[\text{th}(U_{ji}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\text{sh}(U_{ji}/kT) - \text{cth}(U_{ji}/2kT) \right] = |z_i|ef_{ji}^0. \quad (11) \end{aligned}$$

Подставим (11) в (23) из работы [7], получим:

$$\begin{aligned} kT \nabla \cdot \ln f_{ij}^0 = & n_i n_j |z_j| e \left[\text{th}(U_{ij}/2kT) - 2\text{sh}(U_{ij}/kT) - \right. \\ & \left. - \text{cth}(U_{ij}/2kT) \right] \nabla \cdot U_{ij} = n_j n_i |z_i| e \left[\text{th}(U_{ji}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\text{sh}(U_{ji}/kT) - \text{cth}(U_{ji}/2kT) \right] \nabla \cdot U_{ji} = \\ & = kT \nabla \cdot \ln f_{ji}^0. \quad (12) \end{aligned}$$

Уравнение (12) выполняется только в том случае, когда потенциальная энергия взаимодействия между ионами обладает сферической симметрией. В случае электростатического поля, которое создают ионы, потенциал служит мерой взаимодействия зарядов и, в соответствии с теоремой Гаусса, в системе неподвижных зарядов потенциальное поле имеет сферическую симметрию. Перейдем к нахождению U применитель-

но к растворам электролитов.

Из электростатики известно, что потенциальную энергию взаимодействия двух точечных зарядов $|z_i|e$ и $|z_j|e$, находящихся в растворе на расстоянии r_{ij} друг от друга вычисляют по формуле:

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon_S r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_j z_i| e^2}{\epsilon_S r_{ji}} = U_{ji}. \quad (13)$$

Возвратимся к уравнению (1). С учетом (10) запишем уравнение Максвелла для электростатических полей в растворе электролита в следующем виде:

$$\begin{aligned} \text{div } E^0 = & \frac{n_i |z_i| e}{\epsilon_S \epsilon_0} \left[\text{th}(U_{ij}/2kT) - \right. \\ & \left. - 2\text{sh}(U_{ij}/kT) - \text{cth}(U_{ij}/2kT) \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Обозначим в уравнении (14) с учетом (13):

$$\beta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon_S kT} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|z_j z_i| e^2}{\epsilon_S kT}; \quad (15)$$

$$\kappa = -\frac{n_i |z_i| e}{\epsilon_S \epsilon_0}. \quad (16)$$

В уравнение Максвелла (14) подставим выражения (15) и (16). Тогда имеем:

$$\text{div } E^0 = -\kappa [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)]. \quad (17)$$

Учтем, что для электростатических полей напряженность электрического поля зависит от градиента потенциала следующим образом:

$$E^0 = -\text{grad } \Psi^0(r), \quad (18)$$

где $\Psi^0(r)$ — потенциал. В этом случае с учетом (18) уравнение (17) будет выглядеть так:

$$\Delta \Psi^0(r) = \kappa [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)], \quad (19)$$

при граничных условиях:

$$d\Psi^0(r)/dr \rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty,$$

$$\Psi^0(r) \rightarrow U_{sol} + U_{vv} + U_x \quad \text{при } r \rightarrow a, \quad (20)$$

где в уравнении (19) Δ — оператор Лапласа; $\Psi^0(r)$ — потенциал взаимодействия межчастичных сил; в (20) U_{sol} — супрамолекулярные межчастичные силы (различные взаимодействия ион-диполь, диполь-диполь); U_{vv} — силы Ван-дер-Ваальса (ориентационное взаимодействие (эффект Кезо-

ма), индукционное взаимодействие (эффект Дебая), дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)) в растворе электролита; U_x — близкодействующие силы (межчастичные слабые водородные связи, связанные с проявлением принципа Паули) и отталкивательные взаимодействия; a — минимальное расстояние взаимодействия электростатических сил между ионами, нм.

На структуре потенциала взаимодействия межчастичных сил и введенных граничных условиях остановимся более подробно. Как описывалось выше, между ионами и растворителем возникают слабые близкодействующие силы сольватационных взаимодействий U_{sol} (возникновение сильных близкодействующих сил не является предметом нашего обсуждения). Исходя из данных о гидратации ионов, можно выделить три характерных зоны агрегатов хозяин—гость при росте их концентраций, последовательно перекрывающих друг друга.

В первой зоне концентраций преобладают дальнедействующие силы электростатического взаимодействия, Ψ_{el}^0 . Образуются агрегаты хозяин—гость в исходной сетке воды, которые зависят от координационных чисел ионной гидратации. В растворе электролита существуют диполи, не связанные в гидратные оболочки ионов. Структура воды нарушена слегка.

Во второй зоне роста концентраций ионов значительно проявляются стерические эффекты, собственная структура воды практически разрушена и структурный переход раствора электролита во многом начинает определяться формированием супермолекул. При $r=a$ влияние электростатических сил между ионами сводится к нулю, так как интенсивно образуются ионные или ионно-водные кластеры и фрагменты гидратных сфер ионов и количественно раствор описывается взаимодействиями U_{sol} , U_{vv} , U_x .

В третьей области роста концентраций ионов молекул воды уже недостаточно для всей их внутрисферной гидратации. Образование супрамолекулярных ансамблей в растворе хозяина происходит в заметной степени с образованием полимерных водных расплавов кристаллогидратов или солей, гидроксидов и кислот. При соприкосновении гидратных оболочек между собой происходит образование слабой химической связи, которая возникает с участием межчастичной водородной связи и перекрыва-

ния электронных облаков, что существенным образом влияет на физические и химические свойства такого растворителя, как вода. Структура воды полностью разрушена. Преобладают взаимодействия U_x .

В настоящее время теория межмолекулярных взаимодействий достигла больших успехов [9—24]. Неудовлетворительным остается количественное описание Ψ_{el} , U_{sol} , U_{vv} и U_x в концентрированных растворах электролитов в виде потенциала межчастичных взаимодействий, связывающего перечисленные взаимодействия.

Решение уравнения для потенциала в отсутствие внешних полей. В уравнении (19) оператор Лапласа для скалярных полей со сферической (центральной) симметрией представляет собой выражение:

$$\Delta\Psi^0(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r\Psi^0(r)]. \quad (21)$$

Учитывая (21) и (19), получим следующее уравнение в сферических координатах:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r\Psi^0(r)] = \kappa [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)], \quad (22)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial r} [r\Psi^0(r)] = \kappa \int [\text{th}(\beta/2r) - 2\text{sh}(\beta/r) - \text{cth}(\beta/2r)] r dr. \quad (23)$$

Введем подстановки:

$$r = \beta/x; \quad dr = -\beta dx/x^2; \quad x = \beta/r. \quad (24)$$

Подставив выражения (24) в (23), получим:

$$\frac{\partial}{\partial r} [r\Psi^0(r)] = -\kappa\beta^2 \int [\text{th}(x/2) - 2\text{sh}x - \text{cth}(x/2)] \frac{dx}{x^3}. \quad (25)$$

В квадратных скобках левой части уравнения (25) сделаем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \text{th}(x/2) - \text{cth}(x/2) &= \frac{\text{sh}(x/2)}{\text{ch}(x/2)} - \frac{\text{ch}(x/2)}{\text{sh}(x/2)} = \\ &= \frac{\text{sh}^2(x/2) - \text{ch}^2(x/2)}{\text{ch}(x/2) \text{sh}(x/2)} = \\ &= \frac{1}{2 \text{ch}(x/2) \text{sh}(x/2)} = -\frac{2}{\text{sh} x}. \end{aligned} \quad (26)$$

Далее примем во внимание оставшийся член

$-2\text{sh}x$ и осуществим упрощения в квадратных скобках левой части выражения (25):

$$-2\left(\text{sh}x + \frac{1}{\text{sh}x}\right) = -2\frac{1 + \text{sh}^2x}{\text{sh}x} = -\frac{2\text{ch}^2x}{\text{sh}x}. \quad (27)$$

С учетом равенств (24) и (27) возвращаемся к (25) и после некоторых преобразований имеем:

$$\frac{\partial}{\partial r}[r\Psi^0(r)] = 2\kappa\beta^2 \int \frac{\text{ch}^2x}{\text{sh}x} \frac{dx}{x^3}. \quad (28)$$

Интеграл правой части (28) вычисляем по частям. Принимаем $U=1/x^3$, откуда

$$dU = -\frac{3dx}{x^4}; \quad V = \int \frac{\text{ch}^2x}{\text{sh}x} dx = \text{ch}x + \ln|\text{th}\frac{x}{2}|.$$

Во всех случаях интегрирования используем таблицы интегралов [25].

Переходим к правой части уравнения (28) и после некоторых преобразований получаем:

$$2\kappa\beta^2 \int \frac{\text{ch}^2x}{\text{sh}x} \frac{dx}{x^3} = 2\kappa\beta^2 \left[\frac{\text{ch}x}{x^3} + \frac{\ln|\text{th}x/2|}{x^3} + 3 \int (\text{ch}x + \ln|\text{th}x/2|) \frac{dx}{x^4} \right]. \quad (29)$$

Каждый интеграл правой части (29) будем рассматривать по отдельности. $\int \frac{\text{ch}x}{x^4} dx$ интегрируем по частям. Принимаем $U=\text{ch}x$, $dU=\text{sh}x dx$, $V=\int \frac{dx}{x^4} = -\frac{1}{3x^3}$. Учитываем эти выражения в рассматриваемом интеграле:

$$\int \frac{\text{ch}x}{x^4} dx = -\frac{\text{ch}x}{3x^3} + \frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx. \quad (30)$$

Как видно, задача упрощается. Теперь переходим к интегралу правой части уравнения (30) $\frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx$ и также интегрируем его по частям. Принимаем $U=\frac{1}{x}$, $dU=-\frac{dx}{x^2}$, $V=\int \frac{\text{sh}x}{x^2} dx = \frac{\text{sh}x}{x} + \ln|x| + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} + \frac{x^6}{6 \cdot 6!}$. С учетом этих выражений рассматриваемый интеграл приобретает вид:

$$\frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx = \frac{1}{3} \left(-\frac{\text{sh}x}{x^2} + \frac{\ln|x|}{x} + \frac{x}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{4 \cdot 4!} + \frac{x^5}{6 \cdot 6!} + \int \left(-\frac{\text{sh}x}{x^3} + \frac{\ln|x|}{x^2} + \frac{1}{2 \cdot 2!} + \frac{x^2}{4 \cdot 4!} + \frac{x^4}{6 \cdot 6!} \right) dx \right) \quad (31)$$

В уравнении (31) видно, что в левой части находится интеграл $\frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx$, а в правой части $-\frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx$. Переносим его в левую часть равенства, проводим интегрирование правой части (31), приведение подобных членов и получаем:

$$\frac{1}{3} \int \frac{\text{sh}x}{x^3} dx = \frac{1}{6} \left(-\frac{\text{sh}x}{x^2} + \frac{x}{2} + \frac{x^3}{3 \cdot 4!} + \frac{x^5}{5 \cdot 6!} + \frac{1}{x} \right). \quad (32)$$

Учитываем выражение (32) в (30) и имеем:

$$\int \frac{\text{ch}x}{x^4} dx = -\frac{\text{ch}x}{3x^3} + \frac{1}{6} \left(-\frac{\text{sh}x}{x^2} + \frac{x}{2} + \frac{x^3}{3 \cdot 4!} + \frac{x^5}{5 \cdot 6!} + \frac{1}{x} \right). \quad (33)$$

Переходим к вычислению последнего интеграла в уравнении (29) $\int \ln|\text{th}x/2| dx/x^4$. Его также решаем по частям: $U=\ln|\text{th}x/2|$. Дифференцируем по правилу сложных функций, производим свертку гиперболических функций и после некоторых преобразований имеем: $dU=\text{csch}x dx$, $dV=\int dx/x^4$, откуда $V=-1/x^3$. В итоге:

$$\int \ln|\text{th}x/2| \frac{dx}{x^4} = -\frac{\ln|\text{th}x/2|}{3x^3} = \frac{1}{3} \int \frac{\text{csch}x}{x^3} dx. \quad (34)$$

При нахождении интеграла правой части (34) для $\text{csch}x$ используем разложение в ряд:

$$\text{csch}x = \frac{1}{x} - \frac{x}{6} + \frac{7x^3}{360} - \frac{31x^5}{15120} + \dots \quad (x < \pi^2). \quad (35)$$

Подставляем разложение (35) в правую часть под знак интеграла (34) и интегрируем:

$$\int \frac{\text{csch}x}{x^3} dx = -\frac{1}{3x^3} + \frac{1}{6x} + \frac{7x}{360} - \frac{31x^3}{45360}. \quad (36)$$

С учетом (36) интеграл (34) выглядит так:

$$\int \ln|\text{th}x/2| \frac{dx}{x^4} = -\frac{\ln|\text{th}x/2|}{3x^3} = -\frac{1}{9x^3} + \frac{1}{18x} + \frac{7x}{1080} - \frac{31x^3}{136080}. \quad (37)$$

Выражения (33) и (37) подставляем в (29), а затем в (28) и после различных сокращений, приведения подобных членов получим выражение:

$$\frac{\partial}{\partial r}[r\Psi^0(r)] = 2\kappa\beta^2 \left(-\frac{\text{sh}x}{2x^2} + \frac{97x}{360} + \right)$$

$$+ \frac{213x^3}{34020} + \frac{x^5}{360} - \frac{1}{3x} - \frac{1}{3x^3} \Big) + C_1. \quad (38)$$

Значение константы интегрирования определяем из первого граничного условия (20):

$$C_1 = \frac{\kappa\beta^2}{x} \left(\frac{\text{sh } x}{x} + \frac{19}{3} + \frac{2}{3x^2} \right). \quad (39)$$

Учитываем выражение (39) в (38) и получим:

$$r\Psi^0(r) = \frac{\kappa\beta^2}{180} \int \left(547x + \frac{1859x^3}{126} \right) dr. \quad (40)$$

Учтем подстановки (24), интегрируем и после некоторых преобразований имеем следующее:

$$r\Psi(r) = -\frac{\kappa\beta^2}{180} \left(547 \ln\beta_r + \frac{1859}{252} \beta_r^2 \right) + C_2, \quad (41)$$

где $\beta_r = \beta/r$.

Константу интегрирования C_2 находим, используя второе граничное условие (20):

$$C_2 = \frac{\kappa\beta^2}{180} \left(547 \ln\beta_a + \frac{1859}{252} \beta_a^2 \right) + a(U_{sol} + U_{vv} + U_x), \quad (42)$$

где $\beta_a = \beta/a$.

Подставляем (42) в (41) и получаем выражение для потенциала межчастичных взаимодействий в растворе электролита:

$$\Psi^0 = \kappa\beta^2\Psi_{el}^0 + \frac{a}{r} (U_{sol} + U_{vv} + U_x), \quad (43)$$

где Ψ_{el}^0 — электростатическая часть потенциала межчастичных взаимодействий в растворе электролита:

$$\Psi_{el}^0 = \frac{\beta_r}{180} \left[547 \ln(r/a) + \frac{1859}{252} (\beta_a^2 - \beta_r^2) \right]. \quad (44)$$

Оценим численные составляющие формулы (44). Для этого, например, воспользуемся данными [26]. Рассмотрим раствор LiOH—H₂O при 25 °С и $m=0.2$ моль/кг H₂O. Для него $\beta_r=0.358$, $\beta_a=1.4783$, $r=1.996$ нм, $a=0.483$ нм. Исходя из этих данных:

$$\Psi_{el}^0 = 0.358 \left[\frac{547}{180} \ln\left(\frac{1.996}{0.483}\right) + \frac{1859}{252 \cdot 180} (1.4783^2 - 0.358^2) \right] = 0.358 \cdot (4.312 + 0.084).$$

Из приведенного примера видно, что малой значимостью можно пренебречь круглой скобой в (44) и тогда:

$$\Psi_{el}^0 = \frac{547\beta_r}{189} \ln(r/a) \cong 3\beta_r \ln(r/a). \quad (45)$$

Подобные исследования проводились для многих электролитов и выводы, сделанные в настоящем примере, были подтверждены.

Диэлектрическая проницаемость. Особый интерес представляет изучение межчастичных взаимодействий супермолекул и супрамолекулярных ансамблей структуры хозяин—гость, в которых растворенные ионы электролита взаимодействуют друг с другом и с молекулами воды. Характер этих взаимодействий, их энергия различны в зависимости от типа частиц и природы сил, действующих между ними. Природа межчастичных, межйонных, ион-молекулярных и других сил очень сложна.

В растворе электролита все основные типы взаимодействий присущи и растворенным ионам и молекулам растворителя [9–24, 26]. Однако, поскольку обычно растворитель всегда находится в избытке, имеет место действие большого числа его молекул на один или больше растворенных ионов электролита. Это влияние имеет много особенностей, проявляющихся в тех или иных конкретных случаях и условиях. Для учета влияния растворителя на поведение частиц в растворе обычно изучают влияние среды на энергию парных взаимодействий между растворенными ионами и молекулами. Конкретным примером является учет влияния величины диэлектрической проницаемости ϵ_S растворителя на электростатические, сольватационные и другие взаимодействия ионов (или других частиц). В разбавленных растворах величина ϵ_S приблизительно равна диэлектрической проницаемости воды, но она не может быть принята для растворов средних и высоких концентраций, когда значение ϵ_S резко уменьшается с ростом концентрации электролита в растворе. Это уменьшение значений статической диэлектрической константы интегрирует изменения воды в процессах гидратации и комплексообразования. Диэлектрическая проницаемость включает изменения состояния воды как при гидратации ионов, так и ионных и гидратных комплексов в растворе [27].

В течение длительного времени реальные значения ϵ_S концентрированных растворов электролитов отсутствовали. Это связано с высокой

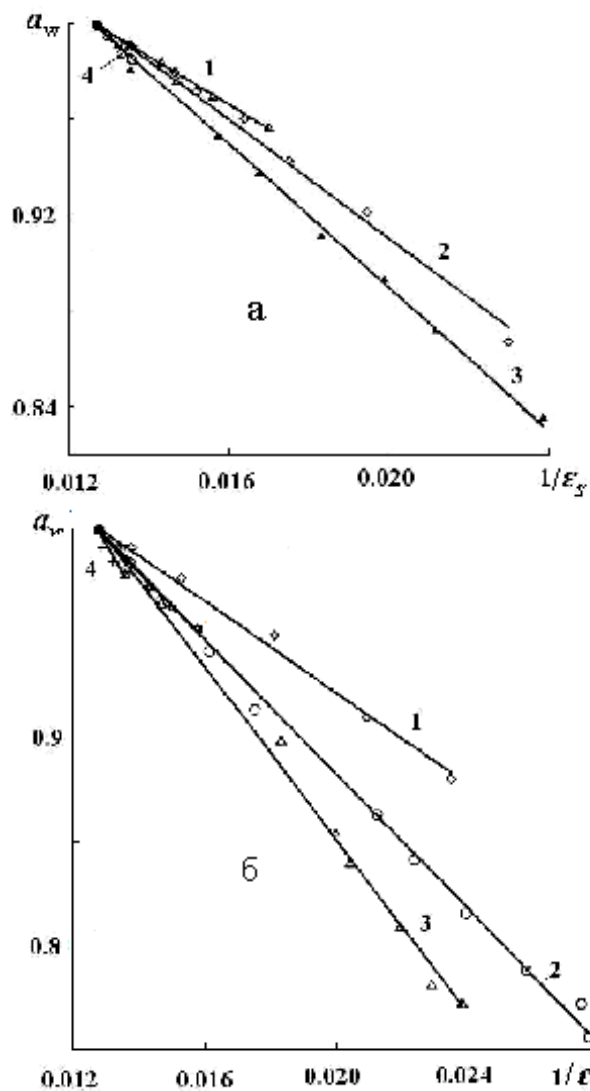
электропроводностью сильных электролитов, которая делала невозможным прямые измерения ϵ_S на низких частотах. Достижения СВЧ-радиоэлектроники изменили данную ситуацию. При использовании современных радиотехнических средств могут быть произведены измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и потерь (ϵ'') растворов электролитов на СВЧ. Из этих данных можно найти ϵ_S . В настоящее время только в нескольких (трех или четырех) лабораториях РФ (включая ИОНХ РАН, школа А.К.Лященко) и за рубежом проводятся систематические СВЧ-исследования водных и неводных растворов электролитов в широкой области концентраций [27–32].

Термодинамическая активность воды (a_w) также отражает суммарное изменение состояния воды в растворах электролитов и связана с диэлектрической проницаемостью раствора ϵ_S . Авторы работ [27, 33] приводят формулу этой связи:

$$a_w = 1 + b \left(\frac{1}{\epsilon_{H_2O}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right), \quad (46)$$

где b — константа >0 и определяет особенности растворов разного состава; ϵ_{H_2O} — диэлектрическая проницаемость воды, для 25 °C равна 78.4. К этой формуле авторы [26, 32] приводят графики зависимости a_w от $1/\epsilon_S$, некоторые из них показаны на рисунке.

Рассматриваемые зависимости являются прямолинейными. При этом отклонения от линейности не превышают ошибки определений ϵ_S из экспериментальных данных. Указанные зависимости a_w от $1/\epsilon_S$ при 298 К присутствуют для большого числа электролитов. Данная закономерность наблюдается в широкой области концентраций растворов. В ряде случаев эти концентрации достигают высоких значений. Например, для растворов $NaNO_3$ — вплоть до 10 моль на кг H_2O , для растворов $LiNO_3$ — до 7.38 моль на кг H_2O . В некоторых растворах они охватывают всю область, где имеются измерения ϵ_S . Например, это растворы KCl (до 4.6 моль на кг H_2O), $NaCl$ (до 5.6 моль на кг H_2O), KF (до 5 моль на кг H_2O), CsF (до 6 моль на кг H_2O) и др. В других случаях рассматриваемая область меньше, чем изученный концентрационный интервал измерений ϵ_S . Это видно для растворов $LiCl$. Линейная зависимость наблюдается до 5.7 моль на кг H_2O . Отклонение от линейной зависимости a_w



Зависимость активности воды a_w от $1/\epsilon_S$ растворов сульфатов щелочных металлов (а) и нитратов (б) при 298 К: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – Li_2SO_4 ; 3 – Cs_2SO_4 ; 4 – K_2SO_4 (а); 1 – $Cu(NO_3)_2$; 2 – $NaNO_3$; 3 – $LiNO_3$; 4 – KNO_3 . (б).

от $1/\epsilon_S$ существует при больших концентрациях. В этом же интервале были обнаружены ионно-водные и ионные кластеры сложного строения, где присутствует несколько ионов [28].

Для электролитов разного типа валентности линейные зависимости наблюдаются в разных концентрационных интервалах (при максимальном отклонении a_w 1.0–1.5 %). Для сульфатов К, Na, Li и Cs это 0.46, 1.29, 2.77 и 4.27 моль на кг H_2O соответственно. Они наблюдаются во всем интервале концентраций, для ко-

торых проведены измерения ϵ_S . Для растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ граница соответствует ~ 2 моль на кг H_2O , для растворов $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – 1.6 моль на кг H_2O или несколько больше. Минимальный концентрационный предел наблюдается для растворов MgCl_2 (~ 1.4 – 1.5 моль на кг H_2O). Молекулярные методы исследования показывают, что в тех же областях концентраций, где наблюдается отклонение от линейной зависимости a_w от $1/\epsilon_S$ появляются сложные ионные и (или) ионно-водные группировки в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1.5–3.1 моль на кг H_2O), MgCl_2 (1.5–2.5 моль на кг H_2O), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (1.3–2.48 моль на кг H_2O). Полученные зависимости в целом устанавливают связь между диэлектрической константой, структурными и молекулярно-кинетическими изменениями воды в гидратных оболочках ионов и термодинамическими характеристиками растворов [27, 33].

Итак, линейная зависимость a_w от $1/\epsilon_S$ охватывает большую концентрационную область растворов электролитов в воде. Исходя из зависимости (46), приведенного описания и структуры рисунка задачу можно разрешить наоборот, по данным a_w и коэффициента b определить $1/\epsilon_S$. Тогда зависимость (46) приобретает вид:

$$\frac{1}{\epsilon_S} = \frac{1}{b} (1 - a_w) + \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (47)$$

Из рисунка видно, что константа b есть не что иное, как тангенс угла наклона представленных прямых линий:

$$b \equiv \text{tg}\alpha = (1 - a_{w1}) / \left(\frac{1}{\epsilon_{S1}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (48)$$

где ϵ_{S1} — одно экспериментальное значение ϵ_S , концентрации которой соответствует значение активности воды a_{w1} .

Отыскавши из (48) константу b , переходим к уравнению (47) и в диапазоне концентраций в зависимости от a_w рассчитываем значения $1/\epsilon_S$. Погрешность расчета лежит в пределах погрешностей измерения ϵ_S .

Данные по активности воды для большого количества водных растворов электролитов и концентраций от разбавленных до насыщения приведены в работе [34]. Количественные соотношения для супрамолекулярных межчастичных взаимодействий представлены в работе [4].

РЕЗЮМЕ. Отримано потенціал міжчасткових взаємодій у концентрованих розчинах електролітів у стаціонарному стані, який ураховує електростатичні, сольватаційні (гідратаційні) взаємодії, сили Ван-дер-Ваальса і слабкі хімічні зв'язки, що виникають між гідратними оболонками.

SUMMARY. The potential is obtained of the interparticle interactions in concentrated electrolyte solutions in steady state taking into account electrostatic, solvation (hydration) interactions, Van-der-Waals forces and weak chemical connections occurred between hydration shells.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, вып. 2. -С. 213.
2. Aseyev G.G. Electrolytes: Methods for Calculation of the Physicochemical Parameters of Multicomponent Systems. -New York-Walingford (UK): Begell House, Inc. Pub., 2001.
3. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем. -Харьков: НТУ "ХПИ", 2005.
4. Асеев Г.Г. Межчастичные взаимодействия в концентрированных растворах электролитов. -Деп. ВИНТИ РАН от 28.05.2012, № 259-В 2012.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. -Новосибирск: Наука, 1998.
6. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. -М.: ИКЦ Академкнига, 2007. -Т. 1,2.
7. Асеев Г.Г. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, вып. 11. -С. 1767—1773.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. -М.: Наука, 1964.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. -Л.: Химия, 1987.
10. Преждо В.В., Крайнов Н.П. Молекулярные взаимодействия и электрические свойства молекул. -Харьков: Изд-во Основа, 1994.
11. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. -М.: Химия, 1989.
12. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости). -М.: Высш. шк., 1976.
13. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. -М.: Мир, 2001.
14. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. -М.: Изд-во "Экзамен", 2005.
15. Килимник А.Б., Ярмоленко В.В. Методы определения и расчета реактивных составляющих импеданса и средних частот колебаний гидратированных ионов. -Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2008.

-
16. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. -М.: Физматлит, 2004.
 17. Эткинс П. Физическая химия. -М.: Мир, 1980. -Т. 2.
 18. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 1990.
 19. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П. Химия. -М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004.
 20. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. -М.: Мир, 1980.
 21. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. -М.: Наука, 1982.
 22. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В. Химическая связь. -Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006.
 23. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. -М.: Академия естествознания, 2009.
 24. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. -М.: Наука, 1988.
 25. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. -М.: Наука, 1977.
 26. Aseyev G.G. Elektrolites: Interparticle Interactions. Theory, Calculation Methods, and Experimental Data. -New York-Wallingford (UK): Begell House, Inc. Pub., 1998.
 27. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. физ. химии. -2010. -**84**, № 2. -С. 376—384.
 28. Lyashchenko A.K., Zasetky A.Yu. // J. Mol. Liquids. -1998. -**77**. P. 61—75.
 29. Lileev A.S., Balakaeva I.V., Lyashchenko A.K. // Ibid. -2001. -**87**. -P. 11—20.
 30. Лилеев А.С., Лященко А.К., Харьков В.С. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**, № 10. -С. 2287—2291.
 31. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. -1994. -**87**. -P. 379—426.
 32. Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liquids. -2001. -**91**. -P. 21—31.
 33. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Докл. Академии наук РФ. -2007. -**414**, № 3. -С. 357—359.
 34. Aseyev G.G. Electrolytes, Equilibria in Solutions and Phase Equilibria: Calculation of Multicomponent Systems and Experimental Data on the Activities of Water, Pressure Vapor and Osmotic Coefficients. -New York-Wallingford (U.K): Begell House, Inc. Pub., 1998.

Научно-исследовательский и проектный институт
основной химии, Харьков

Поступила 23.12.2011