

УДК 504:53

**СОПОСТАВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ
ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ОДНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Е.Ю. Колесник,
(Київський національний університет
будівництва і архітектури);
И.Н. Симонов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
(Київський національний університет
будівництва і архітектури)*

В работе анализируются результаты сопоставления экспериментальных и теоретических данных по зависимости коэффициентов активности водных растворов электролитов от концентрации. Показано, что для некоторых одновалентных электролитов описать экспериментальные данные можно без привлечения идеи гидратации ионов.

У роботі аналізуються результати зіставлення експериментальних і теоретичних даних по залежності коефіцієнтів активності водних розчинів електролітів від концентрації. Показано, що для деяких одновалентних електролітів описати експериментальні дані можна без залучення ідеї гідратованості іонів.

In a robot the results of comparison of experimental and theoretical information are analysed on dependence of coefficients of activity of water solutions of electrolytes on a concentration. It is rotined that for some univalent electrolytes, describing experimental information is possible without bringing in of idea of hydratability of ions.

Введение: Решение проблем влияния техногенных факторов на составляющие окружающей среды, в частности, на биологические составляющие, непосредственно связано со знаниями в области

строения и свойств веществ, которые входят в состав живой материи. Одним из основных компонентом такой материи является вода, водный раствор электролита, ионы которого являются переносчиком воздействия внешнего электромагнитного поля внутри организма. Исследования свойств водных растворов электролитов показывают, что, например, нет точных представлений о размере ионов в растворе и степени их гидратации. Это приводит к затруднениям в оценке механизма взаимодействия электромагнитных полей с водными средами. В научной литературе по физической химии отсутствуют данные по размеру протона — иона водорода, который является основополагающим в свойствах воды и водных растворов электролитов.

Это требуют тщательного анализа экспериментальных данных активности ионов водных растворов электролитов содержащих ион водорода и проведения сопоставлений в рамках континуальной теории электролитов, идеи которой изложены в [1-6] и отличаются от ортодоксальных теорий, основанных еще на работах Дебая—Хюккеля [7—10].

В работе [6] были проведены обобщения теории, изложенной в [1—5], и получены выражения для энергии взаимодействия ионов водных растворов электролитов. В работе рассматривался эффект взаимодействия ионов не только в дебаевской атмосфере, но и с ионами окружающего электролита. Учет динамического равновесия позволил уточнить выражение для энергии взаимодействия и объяснить рост значений коэффициентов активности с ростом концентрации, который наблюдается для одновалентных электролитов.

Постановка задачи: Ограничимся исследованием бинарных одновалентных растворов, содержащих ион водорода. Это растворы HF, HCl, HBr.. Экспериментальные данные по зависимости коэффициентов активности ионов от концентрации электролитов были заимствованы из [11, 12]. Выбор электролитов определяется тем, что в литературе по исследованию взаимодействия ионов в водных растворах, отсутствуют обоснованные представления о размере иона водорода. Это позволяло произвольно моделировать взаимодействие заряженных частиц в растворе, используя явление гидратации ионов.

Матеріал дослідження і научні результати: Розглянемо подетальніше дані по розчину електроліта HF. Треба звернути увагу на одну особливість при порівнянні. Теоретичні розрахунки (по (11), (12) роботи [6]) можна зробити як з урахування впливу на середнє значення коефіцієнтів активності кожного сорту іонів в окремості, так і з урахування сумарного внеску іонів в результуюче значення активності. Вплив відповідних іонів на значення коефіцієнтів активності

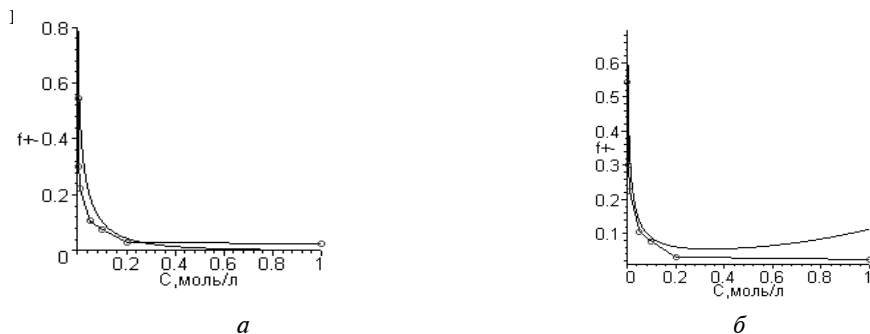


Рис. 1 Зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водном растворе электролита HF.

а — влияние иона водорода без учета иона F.

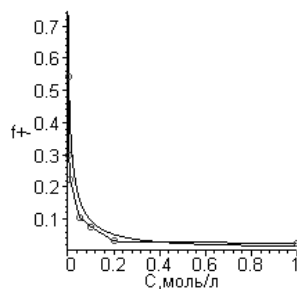
б — без учета влияния иона H^+ .

Точки — данные [12], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

На рис. 2 представлена результирующая зависимость коэффициента активности для раствора HF. Учет влияние ионов водорода и фтора.

Рис. 2.

Точки — данные [12], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6]



В расчетах были использованы следующие значения физических характеристик ионов и среды:

Для иона водорода значение радиуса выбиралось из данных, полученные в рамках континуальной теории атома водорода — $\alpha_p = 2 \cdot 10^{-11}$ м [1]. Значение диэлектрической проницаемости вблизи иона водорода принималась равной $\epsilon_p = 18$. Для иона фтора из справочных данных: $\alpha_f = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м, диэлектрическая проницаемость вблизи иона фтора принималась равной $\epsilon_f = 11$. Для водной среды значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 78$.

Выбор значений диэлектрической проницаемости вблизи ионов определялся соответствием экспериментальным данным и величины их можно объяснить на основании следующих соображений. Так как система находится в динамическом равновесии, то трудно предположить, что вокруг ионов формируется гидратная оболочка со значениями диэлектрической проницаемости близкими к значениям диэлектрической проницаемости воды в статических электрических полях. Ион водорода меньше иона фтора, он более динамичен и среднее значение диэлектрической проницаемости среды вблизи него ожидался меньшим, чем для иона фтора. Но возможно соотношение $\epsilon_p > \epsilon_f$ определяется тем, что ион водорода входит в состав молекулы воды или формируется ион гидроксония с последующим распадом по схеме $\text{H}_3\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, что эффективно отражается на значении диэлектрической проницаемости среды вокруг протона.

Полученные значения параметров позволяют, не выходя за рамки физически разумных величин, оптимально описать имеющиеся экспериментальные значения для коэффициентов активности электролита HF.

При исследовании зависимости коэффициентов активности электролитов HCl, HBr за основу данных для иона водорода были приняты значения радиуса и диэлектрической проницаемости, полученных для электролита HF: $\alpha_p = 2 \cdot 10^{-11}$ м, $\epsilon_p = 18$. Радиусы ионов Cl⁻ и Br⁻ взяты из справочных данных физико-химических величин и составляют, соответственно, значения: $\alpha_{Cl} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м и $\alpha_{Br} = 1,95 \cdot 10^{-10}$ м, а значения диэлектрических проницаемостей, при которых были получены удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными для ионов хлора и брома были такими: $\epsilon_{1Cl} = 78$, $\epsilon_{1Cl} = 125$, $\epsilon_{1Br} = 78$, $\epsilon_{2Br} = 100$.

Два значения диэлектрической проницаемости определяется тем обстоятельством, что энергия взаимодействия ионов дебаевской

атмосфери с центральным ионом рассчитывалась по формуле (1) [6], а динамическое равновесие ионов в самой атмосфере и окружением — по формуле (3) [6]. Диэлектрические проницаемости в этих случаях по значениям могут отличаться от величин принятых для воды. Для протона значение $\epsilon_p=18$ было одинаковым.

Полученные зависимости коэффициентов активности для электролитов HCl, HBr представлены на рис. 3, рис. 4, рис. 5. Для электролита H₂SO₄ на рис. 6, рис. 7.

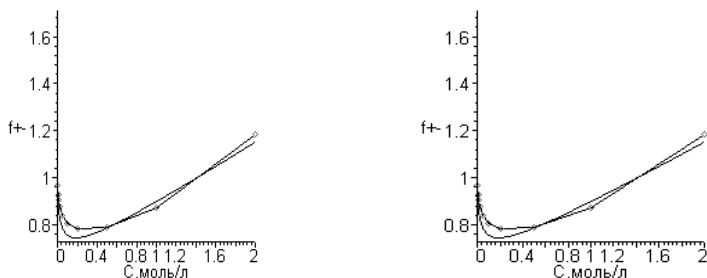


Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водном растворе электролита HCl, HBr: а — влияние иона Cl в электролите HCl без учета H⁺. б — влияние иона Br в электролите HBr без учета H⁺. Точки — данные [11], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

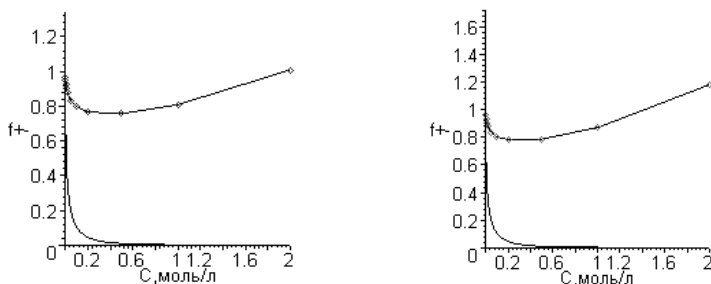


Рис. 4. Зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водном растворе электролита HCl, HBr: а — влияние иона H в электролите HCl без учета Cl; б — влияние иона H в электролите HBr без учета Br. Точки — данные [11], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

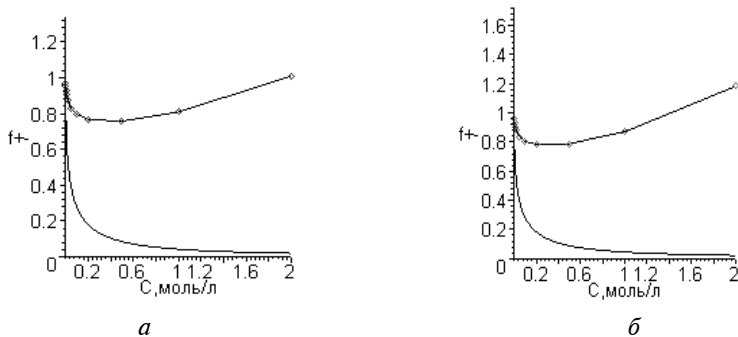


Рис. 5. Результирующая зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водных растворах электролитов HCl (рис. 5а) и HBr (рис. 5б). Учет влияние ионов водорода, хлора и брома.

Точки — данные [11], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

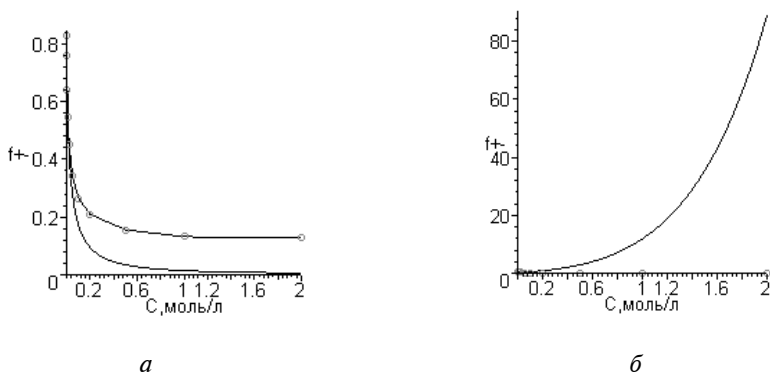


Рис. 6. Зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водном растворе электролита H_2SO_4 :
 а — влияние иона водорода без учета иона SO_4^- .
 б — влияние иона SO_4^- без учета влияния иона H^+ .

Точки — данные [11], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

Радиус иона SO_4^- взят из справочных данных физико-химических величин и имеет значение $\alpha_{\text{SO}_4^-} = 2,65 \cdot 10^{-10}$ м, а диэлектрические проницаемости для этого иона, при которых было получено удовлетворительное соответствие с экспери-

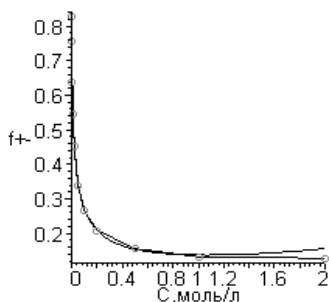


Рис. 7. Результирующая зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации в водном растворе электролита H_2SO_4 .

Учет влияния иона водорода и SO_4^- .

Точки — данные [11], сплошная кривая расчет на основе (1) и (3) [6].

ментальными данными, были такими — $\epsilon_{1SO_4^-}=100$, $\epsilon_{2SO_4^-}=100$. Такие значения, возможно, связаны с большим радиусом иона и большей поляризуемостью молекул воды. Для двух протонов $\epsilon_p=38$.

Результаты сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей коэффициентов активности ионов в водных растворах электролитов от концентрации вполне удовлетворительны. Получено соответствие между ходом экспериментальных зависимостей коэффициентов активности ионов и расчетными кривыми в приведенном диапазоне значений концентрации электролитов. В [1] было замечено, что в рамках изложенной в монографии концепции учета сил отталкивания только между ионами атмосферы не удалось описать зависимость коэффициента активности от концентрации для бинарных одновалентных электролитов, в частности HCl , HBr .

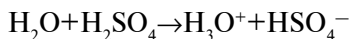
Предложенный в [1, 6] подход расширил возможности континуальной концепции и позволил описать ход экспериментальной зависимости коэффициента активности от концентрации для бинарных одновалентных электролитов.

Выводы: Во-первых, обращает на себя внимание разный вклад ионов в среднее значение коэффициентов. Для электролитов HF и H_2SO_4 определяющим является вклад иона водорода, в

то время как для электролитов HCl, HBr учет влияния иона водорода не позволяет получить удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными для этих электролитов. При этом в выборе радиуса иона водорода мы руководствовались результатами [1], в соответствии с которыми средний радиус иона водорода составляет величину порядка $\alpha_p = 2 \cdot 10^{-11}$ м, сохранив это значение во всех расчетах.

Во-вторых, если рассматривать ион водорода как ядерную частицу — протон, то соответствующее значение радиуса вообще не позволяет получить физически разумные значения для коэффициента активности (в этом случае значения радиуса на несколько порядков меньше — $\alpha = 2 \cdot 10^{-15}$ м). Заметим, что в физико-химических справочниках отсутствуют данные по размерам иона водорода. Это позволяет сделать вывод, что ион водорода, по крайней мере, в водных растворах электролитов нельзя идентифицировать с протоном.

В физико-химических исследованиях используется представление о гидратируемости иона водорода, но что гидратируется — протон? Размеры протона на порядки меньше молекулы воды и трудно, если вообще возможно, построить удовлетворительную модель гидратации протона. Скорее речь может идти о сорбции протона молекулой воды или формировании иона H_3O^+ — гидроксония [7—9] или более сложных комплексов [10]. В этих работах обсуждается гидратирование протона, но вопрос о его размере не затрагивается. Возможно, в значения коэффициентов активности водных растворов электролитов содержащих ион водорода вклад вносит не сам протон, а ион гидроксила. По крайней мере, это позволяет понять возможность описать экспериментальные данные для кислот [7], приписывая протону размер иона порядка $1,5 \cdot 10^{-10}$ м. Хотя следует заметить, что в физической химии представления о диссоциации кислот, особенно серной, достаточно подвижны и часто используются схема:



для объяснения, например, проводимости электролитов [7].

В физике существует устоявшееся мнение о том, что электрон в атоме и свободный электрон — это, по сути, разные частицы.

Построены модели свободного электрона, которые позволяют удовлетворительно описать его свойства, размеры, но данные о размере в атоме не определены, многое зависит от его состояния в атоме. Можно оценить толщину электронного облака, например, для Au как разность между радиусом атома и радиусом иона Au^+ . Из справочной литературы находим: $r_{Au} = 1,44 \cdot 10^{-10}$ м и $r_{Au^+} = 1,37 \cdot 10^{-10}$ м. Разница составляет величину $7 \cdot 10^{-12}$ м. Если рассматривать эту величину как толщину сферического слоя, объем которого равен объему электрона в атоме, то можно оценить радиус такого электрона.

Несложные расчеты показывают $\alpha = 5,82 \cdot 10^{-11}$ м и практически близок для электрона во многих атомах. Боровский радиус атома водорода составляет величину порядка $5,3 \cdot 10^{-11}$ м. Классический радиус электрона равен $2,8 \cdot 10^{-15}$ м и очевидно различие в размерах и способе описания электрона в атоме и свободного электрона.

Можно предположить, что структура микрочастиц не является жесткой конструкцией. Это укладывается в рамках континуальной теории, где частицы рассматриваются, как полевые образования и в зависимости от окружающих ее других полевых структур могут в известных пределах трансформироваться, менять размеры, форму. Тогда возможно тезис о том, что свободный электрон и электрон в атоме — это разные частицы применим к другим структурным частицам материи, в частности к протону. В этом случае приведенные размеры иона водорода в растворах рассмотренных электролитов соответствуют реальным значениям и не связаны с гидратируемостью протона в растворе.

В-третьих, остается открытым вопрос с практическим описанием экспериментальных данных для электролитов HCl, HBr в рамках учета только одного сорта ионов Cl^- или Br^- . Трудности в объяснении этого явления связаны с тем, что экспериментальные методы определения коэффициентов активности ионов не являются прямыми методами нахождения этих величин и при этом рассчитывают средние значения коэффициентов активности. Определение индивидуальных значений коэффициентов активности ионов связано не только с трудностями в понимании активности с термодинамических воззрений [8], но приданием этой величине точного физического смысла, без химических оттенков. В существующих методах определения активности столько наслоений, что теряется первоначальный смысл величин принятых в

теории Дебая—Хюккеля. Например, в классических работах [7], радиус иона рассматривается как «расстояние наибольшего сближения ионов», хотя в исходной теории радиус иона это поверхность, на которой задаются граничные условия. Это стандартный прием в решении задач электродинамики.

Другая интерпретация радиуса искажает физический смысл полученных распределений поля, потенциала. В работах не расшифровывается, что подразумевается под «расстоянием наибольшего сближения ионов» — это расстояние между центрами ионов или ионов с гидратными оболочками, поскольку о степени гидратации ионов в работах идет речь? В таком случае по-разному ставится задача поиска распределения поля и потенциала. Но уместны ли вопросы о «расстоянии наибольшего сближения» между протоном и другим ионом, если радиус протона $\alpha = 2 \cdot 10^{-15}$ м и как его измерить в электрохимических исследованиях, если о размере иона водорода даже не упоминается в доступной электрохимической литературе.

Возможно, в заимствованных из работы [11, 12] экспериментальных данных, метод измерения не позволял выделить вклад в активность ионов водорода для конкретных электролитов. Это по [7] могло определяться особенностями выбора электродов, стандартных растворов, способов расчета, которые не учитывают особенности этого иона в растворе. Конечно, рассмотрение иона водорода в рамках традиционных представлений с учетом гидратируемости, «расстояния наибольшего сближения» может обеспечить убедительное соответствие с имеющимися экспериментальными данными по активности, но в таком случае остается открытым вопрос радиусе протона — иона водорода в задачах физической химии.

В рамках континуальной теории результаты, полученные для значения радиуса протона в атоме ($\alpha_p = 2 \cdot 10^{-11}$ м) не противоречат данным по активности электролитов. Но следует заметить, что их не достаточно для окончательного вывода о справедливости результатов континуальной теории относительно различий в размерах свободного протона и иона водорода в водных растворах электролитов.

Заметим, что реальные представления о размере иона водорода имеет не только научное, но и большое прикладное значение. Это

определяется тем, что ион входит в состав многих веществ, которые определяют существование живой материи и точные знания о свойствах такой частицы как ион водорода позволит решить ряд проблем в фундаментальной экологии.

* * *

1. Симонов И.Н. Континуальная теория самосогласованных систем / И.Н. Симонов. — К.: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2008. — 311 с.

2. Симонов И.Н. Континуальная электродинамика / И.Н. Симонов. — К.: Укр ИНТЭИ, 2001. — 252 с.

3. Симонов И.Н. Классификация экспериментальных данных зависимости коэффициентов активности ионов от их концентрации / И.Н. Симонов // Украинская технологическая академия. Третьи академические чтения. Сборник научных трудов. — К., 2005. — С. 78—83.

4. Симонов И.Н. Континуальная интерпретация теории Дебая—Хюккеля для расчетов активности ионов / И.Н. Симонов / / Современные проблемы подготовки производства, обработки и сборки в машиностроении и приборостроении. — К., 2006. — С. 147—153

5. Симонов И.Н. Континуальная теория активности водных растворов электролитов / И.Н. Симонов // Качество, стандартизация, контроль: теория и практика. — Материалы 6-й Международной научно-практической конференции. — К., 2006. — С. 156—162.

6. Симонов И.Н. К вопросу взаимодействия ионов в водных растворах электролитов / И.Н. Симонов // Ссылка на статью в журнале КНУБА.

7. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. — М.: Изд. ин. лит., 1963. — 646 с.

8. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В.А. Рабинович. — Л.: Химия. Ленингр. отд., 1985. — 173 с.

9. Багоцкий В.С. Основы электрохимии / В.С. Багоцкий. — М.: Химия. — 1988. — 400 с.

10. Электрохимия: Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / Под.ред. Г. Блума, Ф. Гутмана. — М.: Химия. — 1982. — 368 с.

Розділ 3. Науково-технологічна безпека та інтелектуальні ресурси

11. Вознесенская И.Е. Расширенные таблицы коэффициентов активности и осмотических коэффициентов водных растворов 150 электролитов при 25°C / И.Е. Вознесенская // С. 172—201: Вопросы физической химии растворов электролитов. — Л.: Химия, 1968. — 417 с.

12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. — Л.: Химия, 1974. — 200 с.

Отримано: 10.05.2010 р.