

УДК 504:53

## КОНТИНУАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ И ВОПРОСЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

*Представлены результаты обобщения теории взаимодействия ионов в водных растворах одновалентных электролитов. Полученные выражения для энергии взаимодействия позволяют подойти к описанию зависимости коэффициентов активности ионов от концентрации для таких электролитов.*

*Представлені результати узагальнення теорії взаємодії іонів у водних розчинах одновалентних електролітів. Отримані вирази для енергії взаємодії дозволяють підійти до опису залежності коефіцієнтів активності іонів від концентрації для таких електролітів.*

*The results of generalization of theory of co-operation of ions are presented in water solutions of univalent electrolytes. The got expressions for energy of co-operation allow to walk up to description of dependence of coefficients of activity of ions from a concentration for such electrolytes.*

Проблемы экологии и охраны окружающей среды непосредственно связаны с процессами, которые протекают в одной из важнейших ее составляющей – воде. Изучение этой составляющей связано не только с тем, что вода, как растворитель, входит в состав окружающей среды, но и является основным компонентом биологической составляющей. При этом следует обратить внимание на то, что приходится иметь дело со сложной системой, в состав которой входят растворенный электролит, различные органические составляющие. Воздействие техногенных факторов, в частности физических полей, осуществляется на живой объект посредством воздействия на соответствующие составляющие, на-

позволяет предположить, что подобная зависимость отражает динамику образования атмосферы и взаимодействие ионов атмосферы с ионами окружения. Это отражается и в росте коэффициентов активности ионов с увеличением концентрации даже для бинарных одновалентных электролитов.

При получении соответствующих значений энергии взаимодействия ионов использовалось уравнение для самосогласованного поля континуальной теории:

$$\operatorname{div} \epsilon_0 \vec{E} = \delta \cdot \Phi - \vec{\tau} \cdot \vec{E} \quad (5)$$

где  $\delta$  и  $\vec{\tau}$  – функции самосогласованности.

Для функций самосогласованности использовались следующие выражения [1]:

$$\delta = \frac{\epsilon_0}{r^2}, \quad \tau = \epsilon_0 \frac{r+s}{r^2}. \quad (6)$$

Для потенциала получено уравнение:

$$\frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \left( \frac{2}{r} + \frac{r+s}{r^2} \right) \frac{d\Phi}{dr} + \frac{\Phi}{r^2} = 0. \quad (7)$$

Общее решение (7) имеет вид:

$$\Phi = D \cdot \frac{Ei(1, s/r)}{r} \cdot e^{\frac{s}{r}} + \frac{A}{r} e^{\frac{s}{r}}, \quad (8)$$

$Ei(1, s/r)$  – интегральная показательная функция,  $D$  и  $A$  – постоянные интегрирования. В данной работе приведением выражения для потенциалов [1], которые определяют процессы, протекающие при постоянном заряде и потенциале. Соответствующие распределения потенциалов имеют вид:

При постоянном заряде: 
$$\Phi = \frac{qa}{4\pi\epsilon_0(a+s)} \frac{e^{\frac{s}{r}}}{r}. \quad (9)$$

При постоянном потенциале: 
$$U = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot e^{\frac{s-s}{a}} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (10)$$

В среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  заряд  $q$  будет создавать поле в  $\epsilon$  раз меньше. В связи с этим для самосогласованных систем, которые формируются в средах, в знаменателе при соответствующих распределениях поля и потенциала следует записать значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

Энергию взаимодействия в ионной атмосфере найдем на основании:

$$W_Q = \frac{1}{2} \int_V \Phi \cdot \rho \cdot dV \quad W_U = \frac{1}{2} \int_V U \cdot \rho \cdot dV ,$$

где плотность электричества определяется правой частью соотношения (5).

Полученные результаты можно использовать для проведения сопоставления расчетной и экспериментальными зависимостями коэффициентов активности ионов от концентрации в водных растворах электролитов. На основании выражения для химического потенциала ионов в растворе с учетом динамического равновесия (вместо (2.76) [1]) получим:

$$\begin{aligned} \mu_i = & -\frac{\partial}{\partial c_{0i}} \left( \frac{c_{0i} z_i^2 e^2}{32\pi\epsilon_i \epsilon_0 \cdot s \cdot (a_i + s)^2} \cdot (a_i^2 \exp(-2s/a_i) + 2s^2 + 2sa_i - a_i^2) \right) - \\ & -\frac{\partial}{\partial c_{0i}} \left( \frac{c_{0i} z_i^2 e^2}{32\pi\epsilon_i \epsilon_0 a_i^2 s} \cdot (a_i^2 \cdot \exp(-2s/a_i) - 2s^2 + 2sa_i^2 - a_i^2) \right) \quad (11) \end{aligned}$$

Имея в виду, что для иона сорта "i"  $q = z_i e$ , а второе слагаемое отражает влияние сил отталкивания между ионами одного знака в атмосфере с ее внешним окружением.

Средний коэффициент активности определяется из выражения:

$$\gamma_{ij} = \exp\left(\frac{n_i \mu_i + n_j \mu_j}{kT(n_i + n_j)}\right). \quad (12)$$

Числа  $n_i$  и  $n_j$  определяют число ионов соответствующего сорта в ионной атмосфере.

В [1] отмечалось, что в рамках представленной в монографии теории не удалось описать экспериментальные данные для коэффициентов активности водных растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ . Для электролита  $\text{H}_2\text{SO}_4$  удовлетворительное согласие удалось получить в предположении, что радиус иона водорода в растворе имеет значение  $a = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , что значительно больше радиуса протона  $a_p \approx 1 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ . В физико-химической литературе это объясняется гидратируемостью протона или образованием иона гидроксония и его гидратацией.

Учет динамического равновесия между ионными структурами в водном растворе электролита позволяет подойти к объяснению зависимости коэффициентов активности ионов от концентрации электролита для одновалентных ионов и исследовать вопрос о размере иона водорода (его гидратируемости) в водных растворах. Этому будет посвящено следующее сообщение.

\* \* \*

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

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

3. Debye P., Huckel E. // Phys. Zs., 24, 185 (1923).

*Отримано: 29.07.2010 р.*

пример, на заряженные частички (ионы) воздействие оказывает электромагнитная волна, акустические волны распространяются в средах, оказывая влияние на различные составляющие биосистемы (мембраны, органы).

Отсутствие последовательной теории электролитов, особенностей поведения ионов в растворах, приводит к затруднениям в понимании сложных процессов взаимодействия физических полей с биологическими составляющими окружающей среды и прогнозированию этого воздействия. В настоящей работе представлены результаты обобщения теории взаимодействия, основы которой изложены в [1].

В работах [1, 2] была построена континуальная теория водных растворов электролитов с учетом действия сил притяжения и отталкивания между ионами в дебаевской атмосфере. Теория построена в рамках полевой концепции, с корпускулярной интерпретацией на основе дебаевских [3] представлений об ионной атмосфере в электролитах. Акцентировалось внимание на том, что в небинарных электролитах взаимодействие в атмосфере может происходить как между ионами разного знака заряда, так и одноименными. Вопрос состоит в том: имеет ли физический смысл энергия отталкивания между ионами в дебаевской атмосфере для одновалентного электролита?

Рассматривая изменение концентрации электролита как электрическое явление, в котором могут отражаться особенности, характерные для двух процессов: с постоянным зарядом и постоянным значением потенциала, в работе [1, 2], получены выражения для энергии, приходящейся на один ион в атмосфере:

$$W_Q = - \frac{q^2 \cdot (a^2 \exp(-2s/a) + 2s^2 + 2sa - a^2)}{32\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot s \cdot (a + s)^2} \quad (1)$$

и

$$W_U = - \frac{q^2(n-1) \cdot (a^2 \cdot \exp(-2s/a) - 2s^2 + 2sa - a^2)}{32\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 s} \quad (2)$$

где  $n$  – число ионов данного сорта в атмосфере,  $q$  – заряд иона,  $a$  – его радиус,  $s$  – функция самосогласованности,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Выражение для процесса, протекающего при постоянном значении потенциала,  $W_U$  совпадает с выражением для энергии полного поля атмосферы и соответствует взаимодействию ионов в самой атмосфере.

В работе [1, 2] исследовался вопрос учета сил взаимодействия между ионами одного знака в самой ионной атмосфере. Очевидно, что если атмосфера слагалась из одного иона, энергия поля такой атмосферы и не могла сносить вклад в значение коэффициентов активности ионов одновалентного бинарного электролита. Это учитывалось присутствием множителя  $(n - 1)$  в числителе выражения (2), обоснование которого приведено в [1]. При  $n = 1$  соответствующее выражение обращается в нуль, что свидетельствует об отсутствии влияния сил отталкивания на взаимодействие между ионами в атмосфере.

Но дальнейшие исследования экспериментальных зависимостей коэффициентов активности одновалентных электролитов от концентрации указывали на значительный рост их коэффициентов активности при больших значениях концентраций электролита. Это и зависимость энергии поля иона от дебаевского радиуса экранирования заставило вернуться к идее взаимодействия одноименных ионов не только в самой атмосфере, но и с ионами окружения.

Обратимся к модели, которая рассматривалась в [1, 2]. Ионную атмосферу нельзя рассматривать, как статическое образование, как сформировавшуюся систему. Система находится в динамическом равновесии с окружающим раствором. В разбавленном растворе, как минимум, существует пара ионов противоположного знака, и такая система электронейтральна. При увеличении концентрации раствора число таких пар будет увеличиваться. Наряду с этим уменьшается среднее расстояние между ионными парами и увеличивается энергия взаимодействия между ионами в паре и другими парами. Возникает эффект коллективного взаимодействия.

Следует заметить, что пара ионов хоть электронейтральна, но создает вокруг себя поле дипольного типа, т. е. эффект экранирования отсутствует. Экранирование – это коллективный эффект, очевидный для заряженных поверхностей в растворе электролита.

Ионы в растворе из-за теплового движения, столкновений между частицами раствора и ионами образуют электронейтральную пару между выделенным ионом (центральным) и любым другим ионом противоположного знака, который в данный момент оказался ближе к выделенному. При этом новый ион может приблизиться с любого направления из-за беспорядочного движения частиц, заменяя (вытесняя) существующий в атмосфере ион, что эквивалентно действию сил отталкивания между ионами. При этом не имеет значения, является ли ион центральным (по выбранной модели) или принадлежит атмосфере. При расчете взаимодействия ионов в дебаевской атмосфере следует учитывать динамическое равновесие между ионами атмосферы и окружающим электролитом в растворе.

Среднее расстояние между парой ионов, которое формируется в таком беспорядочном процессе, при использовании статистических моделей в теории соответствует дебаевскому расстоянию. Но это расстояние, скорее всего, следует рассматривать как расстояние в «нежестком диполе». Расстояние между зарядами в таком диполе меняется благодаря беспорядочному тепловому движению, действию сил взаимодействия. Такой диполь не ориентирован в пространстве, и в среднем, в координатах центрального иона, систему зарядов можно рассматривать как сферически симметричную.

Противозаряд такой системы не формируется одним беспорядочно движущимся ионом вокруг центрального. Это коллективный эффект проникновения ионов окружения в поле действия центрального заряда, формирование диполя для двух ионов или более сложных пространственных структур для небинарных электролитов. Следовательно, систему зарядов затруднительно рассматривать как пространственную емкость, которую можно зарядить или разрядить. Можно только изменить расстояние между ионами, а вместе с ним — средний потенциал иона. Всегда на расстоянии, равном дебаевскому, около центрального иона можно найти ион противоположного знака. Это, очевидно, и следует рассматривать как эффект экранирующего действия совокупности заряженных частиц в растворе электролитов в рамках корпускулярных представлений. Хотя поле диполя может проникать вглубь раствора, «экранирование» возникает только в дебаевской модели ионной атмосферы из-за характерного быстрого убывания поля с расстоянием от центрального иона.

Таким образом, дебаевскую атмосферу ионов следует рассматривать как динамическую систему, где процесс обмена ионами атмосферы и окружающим раствором происходит непрерывно. Формируется диффузное распределение ионов, между которыми существует взаимодействие, соответствующее отталкиванию между зарядами одного знака. Это позволяет, с учетом динамического равновесия в дебаевской модели, переосмыслить результаты континуальной теории активности многовалентных электролитов, сделать соответствующие обобщения, и провести сопоставление с экспериментальными данными для одновалентных электролитов.

Энергия полного поля ионной атмосферы в таком случае для иона определяется выражением:

$$W_U = - \frac{q^2 \cdot (a^2 \cdot \exp(-2s/a) - 2s^2 + 2sa - a^2)}{32\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 s} \quad (3)$$

и в явном виде зависит от значения концентрации электролита через дебаевский радиус экранирования. В [2] показано, что  $s$  для достаточно широкой области значений концентрации связано с обратным дебаевским радиусом экранирования  $\kappa$  и радиусом иона  $a$  соотношением:

$$s = \kappa \cdot a^2, \quad (4),$$

и для бинарного электролита:

$$\kappa^2 = \frac{F^2 z^+ z^- (z^+ + z^-) \cdot c_0}{\epsilon\epsilon_0 RT},$$

$c_0$  – равновесное значение концентрации электролита в растворе, где в объеме выполняется условие электронейтральности:

$$z^+ c_0^+ = z^- c_0^- = z^+ z^- c_0.$$

Зависимость энергии взаимодействия от концентрации указывает на то, что эта энергия отражает влияние ионов не только дебаевской атмосферы, как сформировавшейся структуры, но и