

Физические основы естествознания:

некоторые физические аспекты химических наук

25 ноября (среда),

Растворы и электролиз растворов: как физики в XIX-XX веках создали физическую химию.

Галина Александровна Цирлина, tsir@elch.chem.msu.ru

2 декабря (среда), 17:05

Спектроскопия молекул, ионов и радикалов: как "химические" частицы откликаются на переменные поля и что из этого может извлечь физик.

Владимир Исаевич Фельдман

7 декабря (понедельник), 17:05, Актовый зал

Молекулы в экстремальных условиях, в космосе и на Земле.

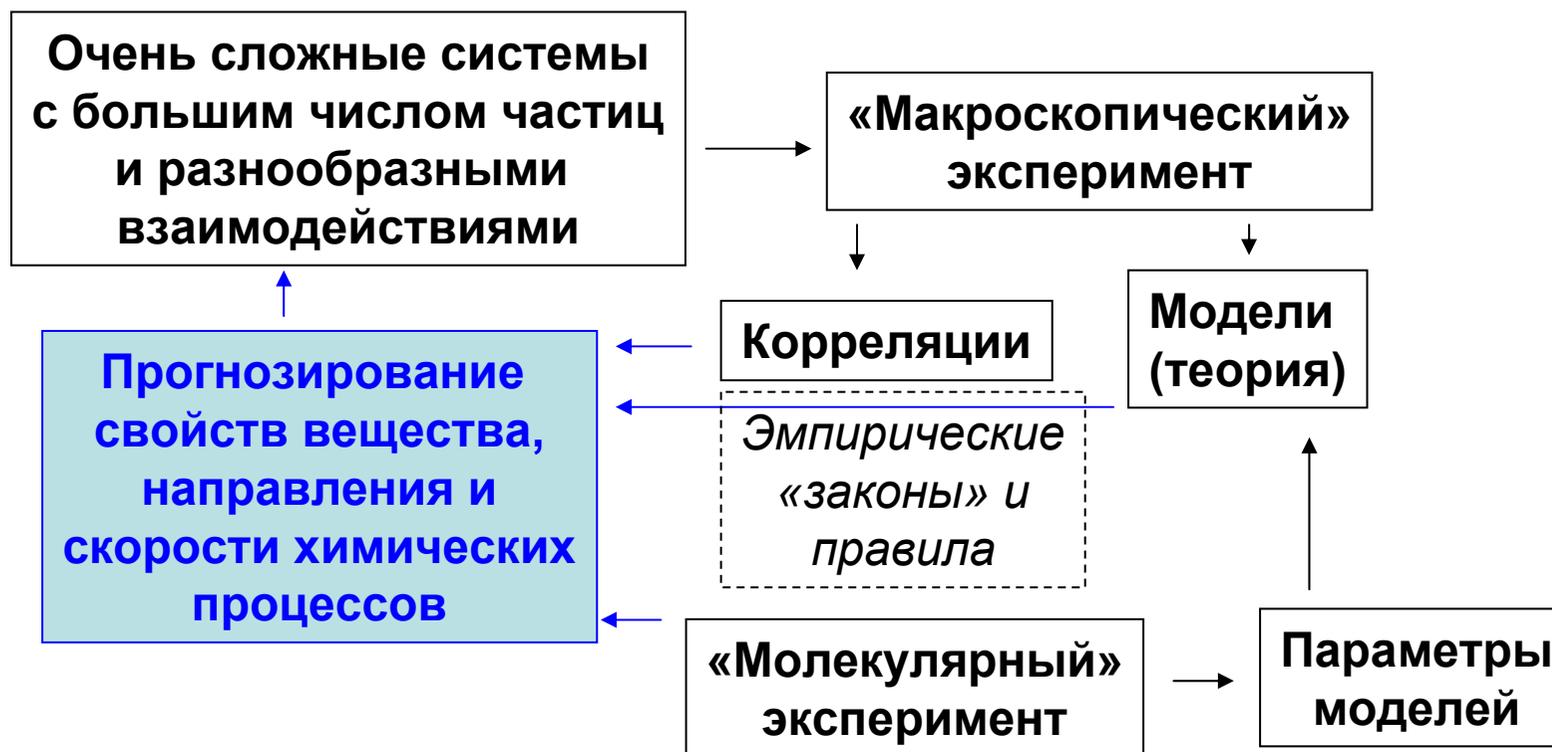
Андрей Владиславович Столяров

16 декабря (среда), 17:05

Кристаллическое строение твердых тел

Дмитрий Михайлович Цымбаренко

ОЧЕНЬ ПРОСТАЯ контрольная работа – время проведения обсуждаемо



Растворы и электролиз растворов: как физики в XIX-XX веках создали физическую химию

- 1. «Законы электролиза»**
- 2. Электролитическая диссоциация**
- 3. Движение ионов в растворах**
- 4. Сольватация ионов**
- 5. Другие примеры (краткая информация)**

Майкл Фарадей (Faraday)

«Электрический эквивалент» вещества выделяется при пропускании заряда $F \sim 96500$ Кл (1833 – 1834).



“Неделимая единица» электрического заряда при электролизе,
Дж. Стони (Stoney), 1874...1894:



$$F = N_A * e_0$$

”...for which I have since ventured to suggest the name **electron**. According to this determination the electron = a twentiethot (that is 10^{-20}) of the quantity of electricity which was at that time called the ampere, viz: the quantity of electricity which passes **each second in a current of one ampere**”

Полный текст трудов Фарадея (перевод):

http://publ.lib.ru/ARCHIVES/F/FARADEY_Maykl/_Faradey_M..html

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ¹

(Том I, седьмая серия, § 11, январь — февраль 1834 г.)

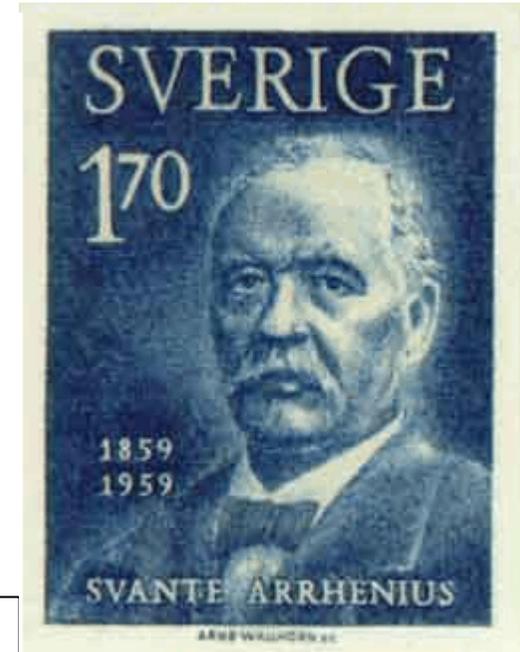
Электролитическая диссоциация

- осмотическое давление
- давление пара над раствором
- крио- и эбулиоскопия
- тепловой эффект нейтрализации
- кислотно-основной катализ
- электропроводность



С. Аррениус, 1887 (нобелевская премия 1903):

- спонтанная диссоциация при растворении
- неполная диссоциация
- применимость закона действующих масс



**Сванте Аррениус
(Arrhenius)**

«Теория электролитической диссоциации» - не теория, а концепция, согласованно объяснявшая много экспериментальных фактов.

Остаются вопросы:

- откуда берется энергия для разрыва ионной связи в кристаллах,
- почему количественно не всегда сходятся оценки числа ионов⁵ по равновесным и неравновесным характеристикам растворов?

HARPER'S SCIENTIFIC MEMOIRS

EDITED BY

J. S. AMES, Ph.D.

PROFESSOR OF PHYSICS IN JOHNS HOPKINS UNIVERSITY

IV.

THE MODERN
THEORY OF SOLUTION

MEMOIRS BY PFEFFER, VAN'T HOFF

ARRHENIUS, AND RAOULT

NEW YORK AND LONDON

HARPER & BROTHERS PUBLISHERS

1899

EINE NEUE BESTIMMUNG
DER MOLEKÜLDIMENSIONEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zum

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

an

HÖHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE)

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT

von

ALBERT EINSTEIN

AUS ZÜRICH

begutachtet von den Herren Prof. Dr. A. KLEINER

und

Prof. Dr. H. BUEKKHARDT

BERN

BUCHDRUCKEREI K. J. WYSS

1905

*"A New Determination of
Molecular Dimensions",*

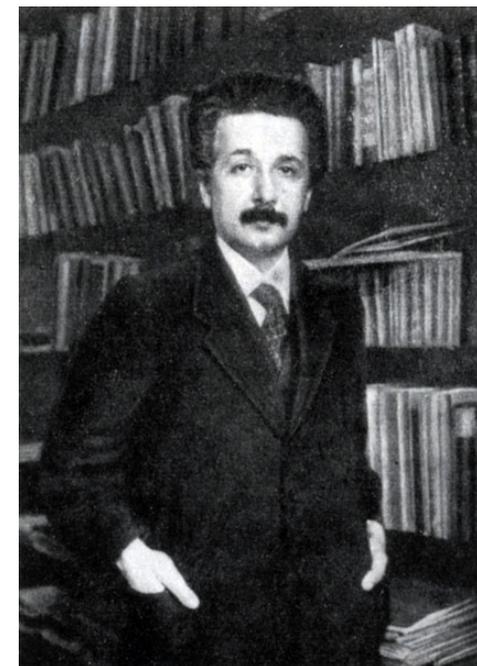
1905



Джордж Стокс
(Stokes)

Уравнение Стокса-Эйнштейна
для коэффициента диффузии
(D) в жидкости с вязкостью η
(1905)

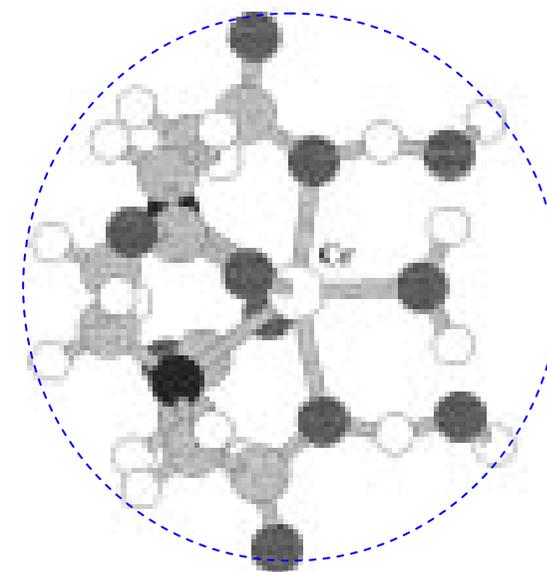
$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$



Альберт Эйнштейн
(Einstein)

**TABLE 1: Diffusion Coefficients of [CrEDTA]⁻
Determined in Different Solvents at 25 °C with 0.1 M TEAP
as Electrolyte and Solvent Viscosities**

solvent	$\eta^a/10^{-3}$ Pa s	$D/10^{-6}$ cm ² s ⁻¹
AN	0.341	11.9 ± 0.4
DMA	0.88	4.7 ± 0.1
DMF	0.802	5.5 ± 0.1
DMSO	1.996	2.8 ± 0.1
EG	16.9	0.24 ± 0.02
H ₂ O	0.89	5.1 ± 0.1
MeOH	0.545	6.8 ± 0.4
PC	2.513	2.02 ± 0.05
PN	0.41	10.3 ± 0.2



Коэффициент диффузии и электропроводность раствора Λ

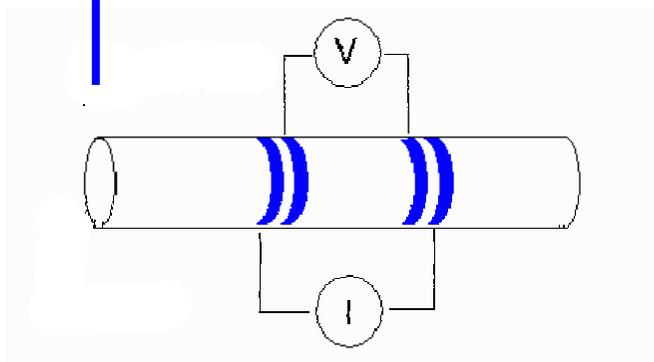
Удельная электропроводность раствора

$$R = \frac{\rho l}{s}$$

$$\kappa = \frac{l}{sR}$$

$$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ v_+ c} = \frac{\kappa}{|z_-| v_- c}$$



Эквивалентная электропроводность раствора

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

Может быть измерен для отдельного иона (например, методом радиоактивных индикаторов)

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$

Эквивалентные электропроводности ионов (электрические подвижности, если их умножить на F)

Индекс 0 – «бесконечное разбавление», то есть условие отсутствия ион-ионных взаимодействий

**Ионные эквивалентные электропроводности при
«бесконечном разбавлении»
(когда можно пренебречь ион-ионными взаимодействиями)**

Ион	$\lambda_i^0, \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

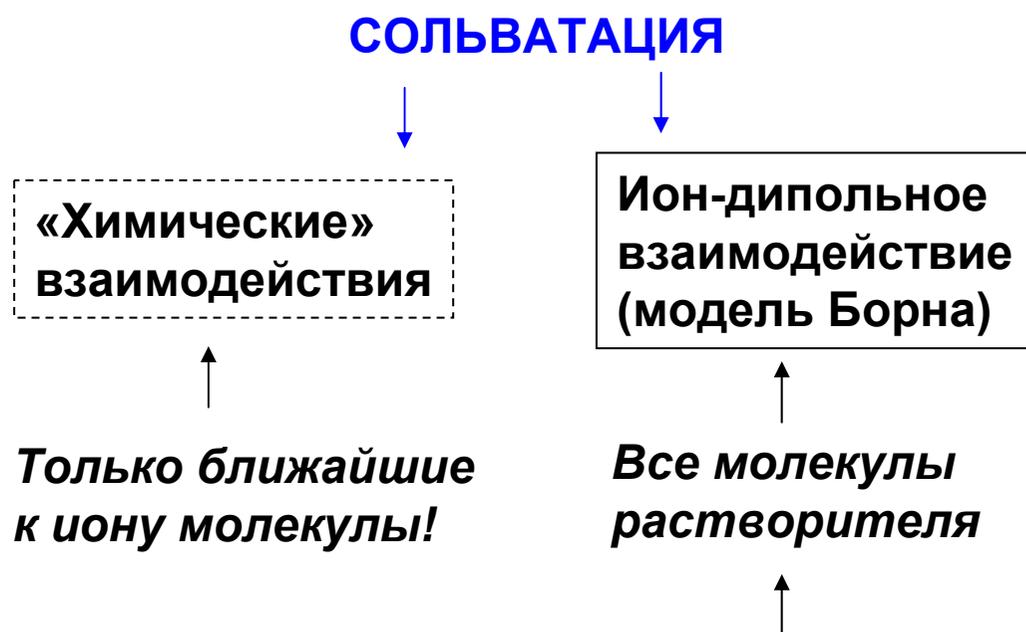
?

Ион Радиус в кристалле, нм	$\lambda_i^0, \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{ЭКВ})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺ 0.073	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺ 0.113	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K ⁺ 0.133	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb ⁺ 0.163	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs ⁺ 0.167	44,0	67,0	77,3	107,5	—

Кристаллографические радиусы зависят от координационного числа (КЧ) иона в кристаллической решетке. Здесь – по шкале Аренса, КЧ 6.

Ответ на вопрос об «обратном ряде» стоксовских радиусов,

а также на вопрос о происхождении энергии, необходимой для электролитической диссоциации:



Макс Борн (Born)

Эта и многие другие модели для растворов – **континуальные** (предполагают диэлектрическую проницаемость ϵ постоянной в любой точке).

энергия кристаллической решетки

(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

М. Борн, 1919: ионный кристалл, заряды ионов z_1 и z_2

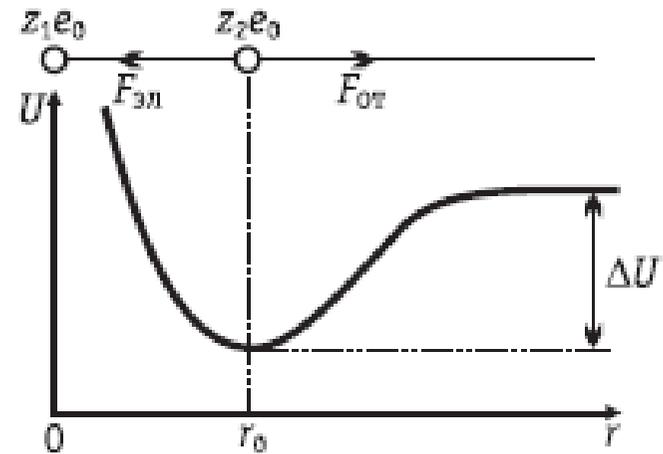
$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

$$\Sigma F = -\frac{dU}{dr}; \quad \Sigma F(r_0) = 0$$

$$\Delta G_{\text{кр}} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константа Моделунга

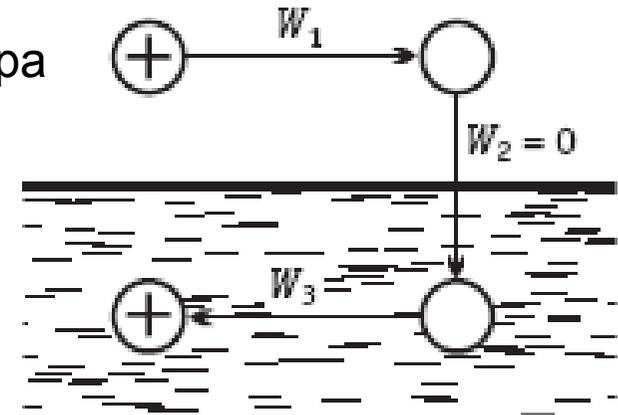
Равновесное межионное расстояние



оценивается из данных по сжимаемости

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Реальная и химическая энергии сольватации

$$\Delta G_s(\text{реальная}) = \Delta G_s(\text{химическая}) + z_i F \chi$$

- из термодинамического цикла

- масс-спектрометрия (реперный ион H^+)

- исправленный Борн

- диэлектрическая полость

- пониженная ϵ

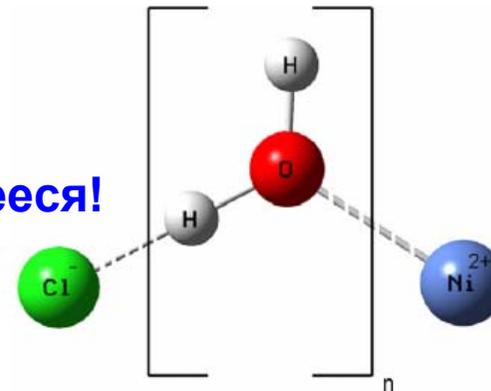
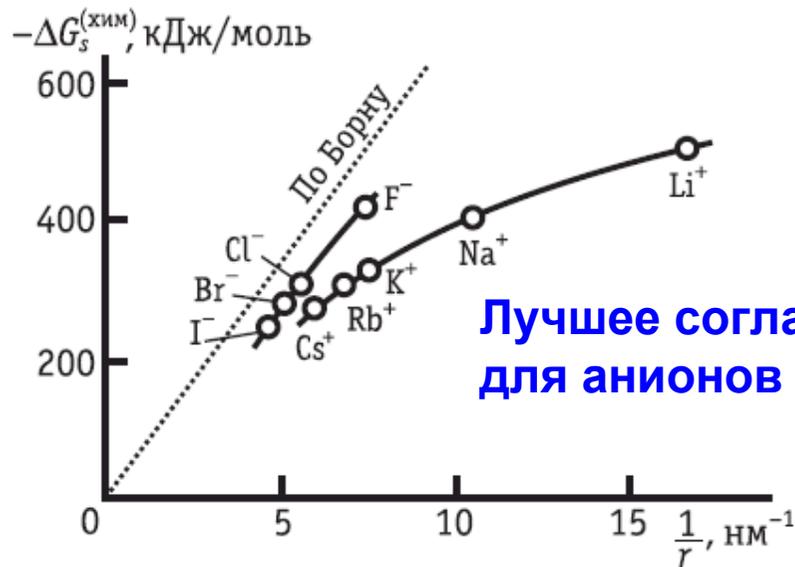
- форма иона

- оценки из энергий сольватации соли

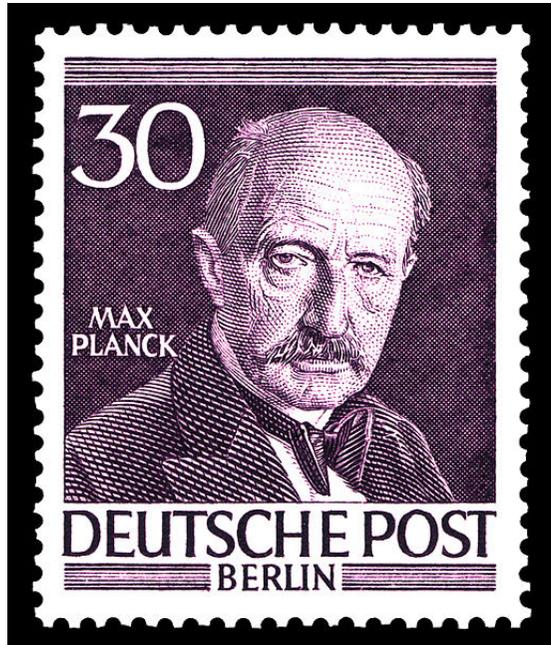
- «молекулярные» расчеты

- энергии переноса

~0.1 В
для воды



«Диффузионный потенциал», 1890



c''

Резкая граница двух растворов

c'

Пространственное разделение заряда возникает из-за различия подвижностей ионов. Поле тормозит «опережающих» и ускоряет «отстающих» (миграция). **В стационарных условиях** все ионы движутся с равной скоростью, обусловленной соотношением потоков диффузии и миграции.

Макс Планк
(Planck)

$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+'') - \sum (\lambda_+^0 c_+')}{\sum (\lambda_-^0 c_-'') - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-')} = \frac{\ln \left(\frac{\sum c_i''}{\xi \sum c_i'} \right) \cdot (\xi \sum c_i'' - \sum c_i')}{\ln \left(\frac{\xi \sum c_i''}{\sum c_i'} \right) \cdot (\sum c_i'' - \xi \sum c_i')},$$

$$\xi = \exp \frac{F \Delta \varphi_{\text{дифф}}}{RT}$$

Во всей зоне изменения концентрации
- неизменны свойств растворителя
- одинаковы подвижности ионов

Другие примеры



Петер ДЕБАЙ
(Debye)



Эрих ХЮККЕЛЬ
(Hückel)



Ларс Онзагер
(Onsager)

Диэлектрическая проницаемость

- П.Дебай, 1912 ...(газ)

поляризация среды \leftrightarrow поляризуемость α и
дипольный момент μ молекулы

??? Упрощенное строение диэлектрика

??? Применимость приближений в широком интервале T

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

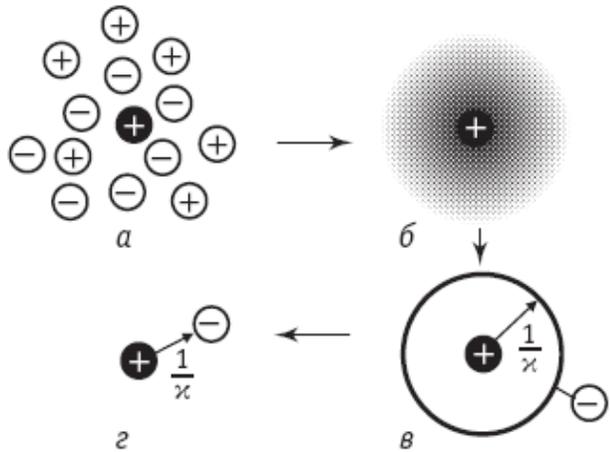
μ [1 D = 10^{-18} ед. СГС = $3.336 \cdot 10^{-30}$ Кл*м]

α [нм³]: ф-ла Клаузиуса-Мосотти $\alpha = a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Кoeffициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии r от центрального иона

объемная плотность заряда

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}$$

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)$$

$$\rho = \sum(n_i z_i e_0)$$

Заряд ионов

Число ионов в единице объема (локальное)

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum(n_{i0} z_i^2)}$$

Обратная дебаевская длина

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi\eta r} \leftarrow \text{Сила, действующая на ион: } |z_i| e_0 X$$

$$v^0 = \lambda_i^0 X/F$$

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

$$\Delta\lambda_i = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_0 \sqrt{c}$$

электропроводность ионной атмосферы с радиусом $1/\kappa$

==

снижение электропроводности центрального иона из-за торможения ионной атмосферой

Релаксационный эффект

Смещение центра ионной атмосферы

→

Ослабление поля
 $X - \Delta X$

→

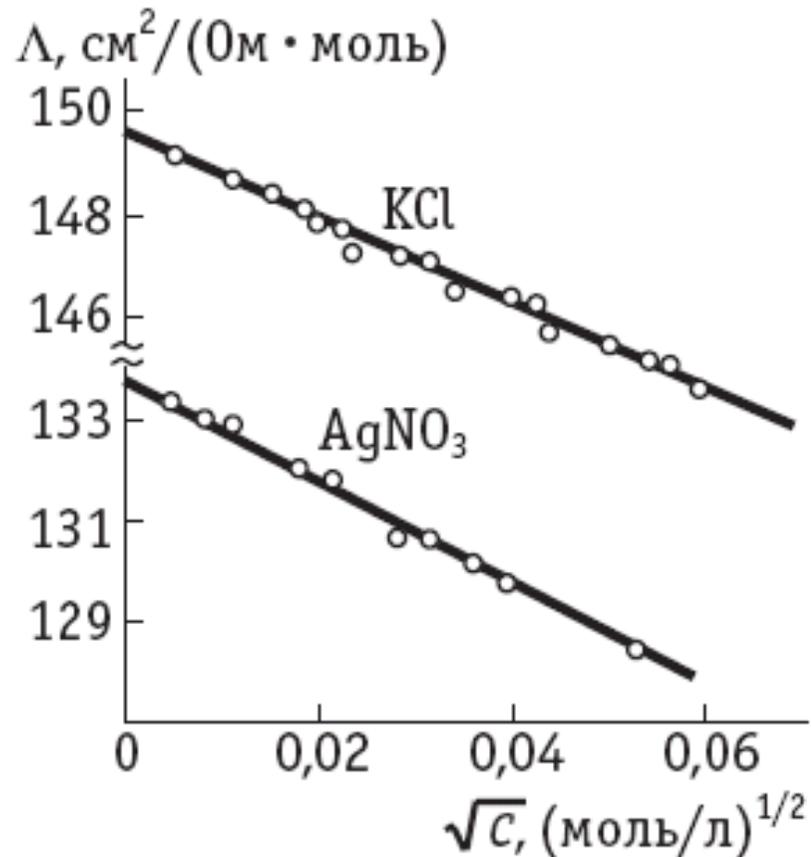
$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_0 \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$$

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера (1,1-электролит)

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_{\text{э}} + b_{\text{р}} \Lambda^0) \sqrt{c}$$

Электрофоретический эффект

Релаксационный эффект



Интерпретация эффекта Вина

$$u_i X \tau > 1/\kappa$$

и эффекта Дебая-Фалькенгагена

$$\omega > 2\pi/\tau$$

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля X и высоких частотах переменного тока ω ; τ – время релаксации ионной атмосферы)

Диэлектрическая релаксация

- [П.Дебай, 1935](#)

Поле спадает по закону $\exp(-t/\tau)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

n^2 (n – показатель преломления)

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 3

Это уже переход к разговору о спектроскопии и динамике химических процессов.

А сейчас нужно достать листочки и ручки для ответов на наши короткие вопросы.

ЭТОТ ТЕСТ НЕ ДЛЯ ЭКЗАМЕНА И НЕ ДЛЯ ЗАЧЕТА!!

Укажите приближенные значения (или хотя бы порядки) и размерности следующих величин:

1. Длина связи углерод-углерод в органических молекулах.
2. Частота внутримолекулярных колебаний в молекуле воды.
3. Энергия, необходимая для ионизации атома аргона.
4. Плотность графита.
5. Вязкость глицерина.
6. Частота монохроматического зеленого света.
7. Диэлектрическая постоянная этилового спирта.
8. Радиус иона меди.
9. Энергия радиоволн, на которых вещает "Эхо Москвы".
10. Номер Вашей группы.