

### Задание 10.3. Решение.

#### Часть 1. «Ионные радиусы».

Рассмотрим кристалл поваренной соли объемом  $V$ . Его масса равна

$$m = \rho V \quad (1)$$

С другой стороны масса кристалла равна

$$m = Nm_{Na} + Nm_{Cl} = N(M_{Na} + M_{Cl}) / N_A \quad (2)$$

где  $N$  — число атомов одного и другого сорта в кристалле,

$M_{Na} = 23,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль}$  и  $M_{Cl} = 35,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль}$  —

молярные массы натрия и хлора соответственно.

Расстояние между ионами равно их диаметру  $d$ . Радиус иона  $r$ .

На каждый атом приходится объем

$$v = d^3 = (2r)^3 \quad (3).$$

Всего в объеме  $V$  находится

$$N = \frac{1}{2} \frac{V}{v} = \frac{1}{2} \frac{V}{d^3} \quad (4)$$

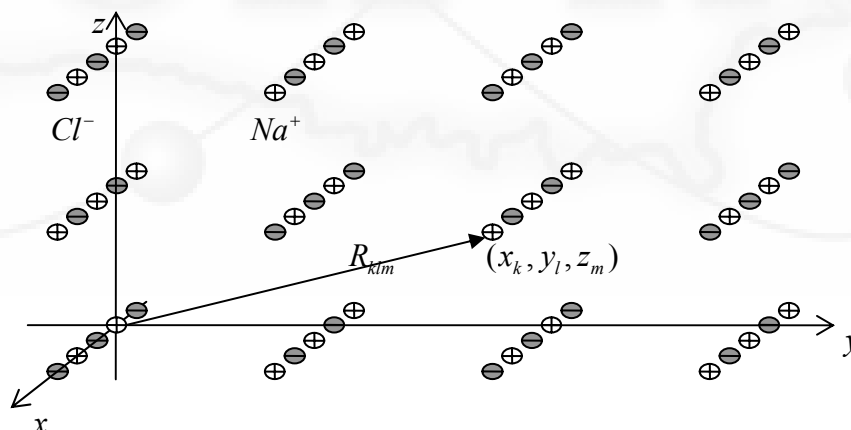
атомов одного сорта.

Из формул (1), (2), (4) определяем

$$\begin{aligned} \rho V &= \frac{1}{2} \frac{V}{d^3} \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{N_A} & \rho &= \frac{1}{2d^3} \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{N_A} \\ d &= \sqrt[3]{\frac{M_{Na} + M_{Cl}}{2\rho N_A}} \quad (5) & r &= \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{M_{Na} + M_{Cl}}{2\rho N_A}} \quad (6) \\ d &\approx 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ м} & r &\approx 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ м} \end{aligned}$$

#### Часть 2. «Растворимость»

2.1 Для расчета энергии взаимодействия иона со всеми остальными выберем систему координат с началом отсчета в центре некоторого иона (для определенности, пусть это будет ион  $Na^+$ ), а оси системы координат направим вдоль ребер кубической решетки



(кружками на рисунке обозначены центры ионов).

Координаты некоторого иона  $x_k = kd, y_l = ld, z_m = md$ , где  $k, l, m$  — целые числа, порядковые номера иона по осям  $Ox, Oy, Oz$  соответственно. Расстояние от начала отсчета до иона  $(k, l, m)$  равно

$$R_{klm} = d\sqrt{k^2 + l^2 + m^2} \quad (7)$$

Заряд иона натрия в начале координат равен  $+e$  (абсолютная величина заряда электрона), его ближайшие соседи с номерами  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ ,  $(-1,0,0)$ ,  $(0,-1,0)$ ,  $(0,0,-1)$  — ионы хлора с зарядом  $-e$ . Далее, ионы с номерами  $(-2,0,0)$ ,  $(-1,-1,0)$ ,  $(1,1,0)$ ,  $(2,0,0)$  — ионы натрия с зарядом  $+e$ , и т. д. Нетрудно заметить, что ионы, сумма индексов которых нечетное число — это ионы хлора с зарядом  $-e$ , а ионы, сумма индексов которых четное число — это ионы натрия с зарядом  $+e$ . Удобно это записать так: заряд иона  $(k, l, m)$

$$q_{klm} = (-1)^{k+l+m} e \quad (8)$$

Энергия электростатического взаимодействия двух зарядов  $q_1$  и  $q_2$ , расстояние между которыми  $R$  равна

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} \quad (9)$$

При этом на каждый заряд приходится половина энергии, т.е.

$$W^* = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} \quad (10)$$

Чтобы найти энергию электростатического взаимодействия, приходящуюся на один ион, надо просуммировать величины

$$W_{klm}^* = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q_{000} q_{klm}}{R_{klm}} \quad (11)$$

для всех ионов кристалла (кроме иона  $(0,0,0)$ ), т.е. найти такую сумму

$$W_{\text{вз}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{k+l+m}}{[k^2 + l^2 + m^2]^{\frac{1}{2}}} = C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} \quad (12)$$

где  $C_1 \approx -1,75$  численное значение тройной суммы. Численное значение искомой энергии равно

$$W_{\text{вз}} \approx -7,14 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -4,46 \text{ эВ}.$$

**2.2.** В этом пункте задачи мы считаем растворяемый кристалл состоящим из ионов — жестких непроводящих сфер, а растворитель — сплошной диэлектрической жидкой средой, характеризующейся относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , хотя на самом деле растворитель тоже состоит из отдельных молекул.

Для того, что бы ионный кристалл растворился в жидкости, энергия взаимодействия ионов с растворителем должна быть меньше энергии взаимодействия отдельного иона со всеми остальными в кристалле. Будем считать, что концентрация ионов в растворе мала, так что их электростатическим взаимодействием друг с другом можно пренебречь.

Подчеркнем, что рассчитанная в предыдущем разделе энергия взаимодействия является частью полной энергии электростатического поля. Последняя может быть представлена в идее суммы собственных энергий отдельных ионов (энергия поля, создаваемого уединенным ионом в вакууме)

$$W_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (13)$$

и рассчитанной энергии взаимодействия (12). Полная энергия электростатического поля иона в растворе находится по формуле

$$W_{\text{эс}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d}. \quad (14)$$

Она также равна сумме собственной энергии иона (13) и энергии взаимодействия иона с молекулами растворителя.

Следовательно, для оценки минимальной диэлектрической проницаемости, необходимой для растворения соли можно найти из соотношения

$$C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\min}\epsilon_0 d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (15)$$

из которого следует

$$\epsilon_{\min} = \frac{1}{1 + C_1/2} \quad (13)$$

или  $\epsilon_{\min} \approx 8,0$ .

**2.3** Относительная диэлектрическая проницаемость воды  $\epsilon > \epsilon_{\min}$ , значит, соль в ней будет растворяться. Поскольку энергия иона в воде будет меньше, чем энергия в кристалле, избыток энергии выделится в виде теплоты. При растворении одного иона выделяется теплота  $Q_0$ . Её мы определим из закона сохранения энергии

$$W_{\text{кр}} + W_{\text{вз}} = W_{\text{эс}} + Q_0 \quad (14)$$

$$Q_0 = W_{\text{кр}} + W_{\text{вз}} - W_{\text{эс}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 + \frac{C_1}{2} - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (15)$$

Численное значение этой величины равно  $Q_0 = 9,20 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ . В 1кг поваренной соли

содержится  $N_1 = \frac{1,00\text{кг}}{(23,0 + 35,5) \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,03 \cdot 10^{25}$  ионов, поэтому удельная теплота растворения

$$H = N_1 Q_0 \quad (16)$$

численно  $H = 9,48 \cdot 10^5 \text{ Дж / кг} = 948 \text{ кДж / кг}$ .

#### Дополнение.

Позволим себе более подробное объяснение расчета энергии взаимодействия иона с растворителем.

Собственная электростатическая энергия иона в вакууме – это энергия электрического поля. Интеграл от плотности энергии поля по всему пространству дает

$$W_0 = \int \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (\partial 1)$$

что и есть собственная энергия равномерно заряженной сферы.

Интеграл от плотности электрической энергии по всему пространству для двух ионов в вакууме

$$\begin{aligned} W_0 &= \int \frac{\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \int \frac{\epsilon_0 (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)^2}{2} dV = \int \frac{\epsilon_0 \vec{E}_1^2}{2} dV + \int \frac{\epsilon_0 \vec{E}_2^2}{2} dV + \int \epsilon_0 \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 dV = \\ &= \frac{q_1^2}{8\pi\epsilon_0 r} + \frac{q_2^2}{8\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} = W_1 + W_2 + W_{12} \end{aligned} \quad (\partial 2)$$

представляет собой сумму собственных энергий каждого из ионов и энергии их взаимодействия. Первые два слагаемых в этой сумме являются постоянными величинами, не зависящими от расстояния между ионами. Поэтому при расчете изменения энергии при изменении расстояния достаточно учитывать только последнее слагаемое.

Аналогично, энергия иона в кристалле будет складываться из его собственной электростатической энергии и энергии взаимодействия со всеми остальными, приходящейся на один ион

$$W_{\kappa p} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} + C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} \quad (d3)$$

Таким образом, полученная формула (12) описывает не полную энергию поля, только ее изменяющуюся часть (энергию взаимодействия).

При расчете изменения энергии при переходе иона в раствор также необходимо учитывать только эту изменяющуюся часть энергии – именно эта часть энергии равна разности между (14) и (13). Выражение для полной энергии поля (14), создаваемого ионом (и поляризационными зарядами!) вычисляется как интеграл по всему пространству от плотности энергии

$$W_0 = \int \frac{\epsilon\epsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \frac{q^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (d4)$$

в  $\epsilon$  раз меньше, чем для иона в вакууме из-за поляризации диэлектрика. Также следует отметить, что мы пренебрегли энергией взаимодействия ионов между собой в растворе, полагая расстояние между ними значительно большим размеров иона.