

### Задача 3.

В рамках приближения Борна свободная энергия гидратации электрона  $\Delta G_s$  связана с термодинамическим радиусом гидратированного электрона  $r_i$  следующим соотношением:

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

Данные по температурной зависимости диэлектрической постоянной были взяты из [1]. По экспериментальным точкам был положен кубический сплайн, чтобы получить интерполированные значения при  $T = 298\text{K}$  и  $360\text{K}$  (Рис. 1).

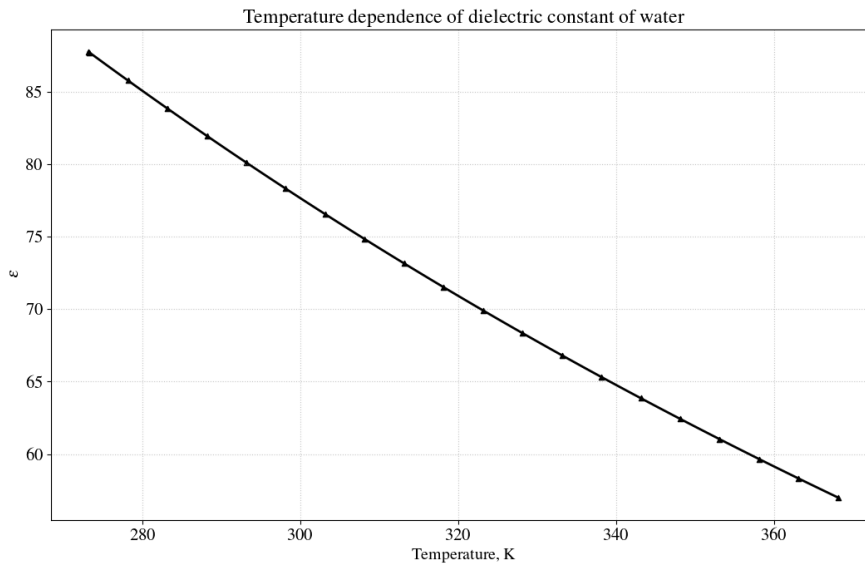


Рис. 1: Температурная зависимость диэлектрической постоянной [1]

$$\epsilon(298\text{K}) = 78.357$$

$$\epsilon(360\text{K}) = 59.159$$

Термодинамический радиус гидратированного электрона в рамках борновского приближения при  $T = 298\text{ K}$ :

$$r_i = 4.37\text{Å}$$

Радиус получается завышенным; в первой лекции фигурировало значение полости  $R_0 = 1.4 - 1.5\text{ Å}$ .

Ион	$r_i, \text{\AA}$	$-\Delta G_s, \text{кДж/моль}$
$\text{F}^-$	1.60	429
$\text{Cl}^-$	2.26	304
$\text{Br}^-$	2.47	278
$\text{I}^-$	2.82	243

Таблица 1: Значения свободной энергии гидратации [2] и борновских радиусов галогид-анионов

Борновский радиус гидратированного электрона превышает борновские радиусы всех галогид-анионов.

Согласно модели полости (digger mechanism), в растворителе образуется полость, в которой локализуется электрон. Внутри этой полости энергия электрона ниже, чем вне ее. Снижение энергии электрона вызвано тем, что он создает вокруг себя электрическое поле, ориентирующее полярные молекулы растворителя. Таким образом, в результате такой поляризации, вокруг электрона создается своего рода "ловушка". Однако потенциальный барьер такой ловушки не является высоким, электрон легко перескакивает между полостями. Размер полости не является определенной величиной, а имеет распределенный характер. Термодинамически оцененный гидратированный размер электрона является средним значением размеров полостей. В условиях определения кинетического радиуса ориентационные взаимодействия, вызванные полем электрона, в большей степени компенсируются общим движением среды по сравнению со стационарными условиями. Меньший размер полостей приводит к меньшему кинетическому размеру.

Предполагая, что борновский радиус  $r_i$  не зависит от температуры, получим оценку  $\Delta G_s(360\text{K})$ :

$$\Delta G_s = -N_A \frac{z_i e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) = -156.34 \text{ кДж/моль}$$

Рассчитанные значения  $\Delta G_s$  в борновском приближении обычно превышают экспериментальные значения.

## Список литературы

1. Malmberg, C.G. and Maryott, A.A., 1956. Dielectric Constant of Water from 0 to 100 C. Journal of research of the National Bureau of Standards, 56(1), pp.1-8.
2. Fawcett, W.R., 1999. Thermodynamic parameters for the solvation of monatomic ions in water. The Journal of Physical Chemistry B, 103(50), pp.11181-11185.