

В.І. БУЛАВІН,¹ І.М. В'ЮНИК,² Я.І. ЛАЗАРЄВА²

¹ Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
(Вул. Курпичова, 2, Харків 61002; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua)

² Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
(Майдан Свободи, 4, Харків 61022)

ДИФУЗИЯ І МІКРОСКОПІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОВЖИНИ, ЧАСУ ТА ШВИДКОСТІ ПЕРЕНОСУ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ У ГРАНИЧНО РОЗБАВЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

УДК 538.931

Коефіцієнти дифузії і мікроскопічні характеристики довжини (\bar{d}), часу і швидкості дифузійного зміщення 19 однозарядних іонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CNS^- , ClO_4^- , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , $Pent_4N^+$, BPh_4^-) в воді при температурах від 273,15 К до 473,15 К розраховано з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. Аналіз отриманих даних показав, що довжина дифузійного зміщення іона корелює з його типом сольватованості. При середніх значеннях \bar{d} , що перевищують кристаллографічний (структурний) радіус іона (r_i), останній сольватований позитивно. Якщо ж величина \bar{d} менша r_i , то спостерігається негативна сольватація.

Ключові слова: однозарядні іони, дифузія, електрична провідність, радіус Стокса, негативна сольватація.

1. Вступ

Дифузія в рідких іон-молекулярних системах (РІМС) відноситься до важливих в практичному відношенні і складних у описі процесів. Вона відіграє велику роль в живій і неживій природі, визначає механізм і кінетику хімічних реакцій, лежить в основі багатьох хіміко-технологічних процесів. В гранично розбавленому розчині будь-якому іону ставатиме на заваді, пропорційно його швидкості руху, характерне в'язке тертя, що протидіє рушійній силі та обмежує швидкість процесу [1]. Сучасна теорія дифузії іонів у рідинах заснована на молекулярному механізмі. Вона не так досконало розроблена, як теорія електричної провідності (ЕП). З одного боку, це зумовлено відсутністю достатньої кількості експериментальних даних, а, з другого – більш складною природою самого явища дифузії.

Таким чином, одержання експериментальних величин коефіцієнтів дифузії для різних іонів залежно від розчинника, від температура та тиску є актуальним, оскільки дозволяє глибше зрозуміти явище дифузії іонів у різних розчинах.

Становить інтерес, використовуючи експериментальні дані з граничної молярної електричної провідності (ГМЕП) іонів і в'язкості розчинника, розрахувати коефіцієнт дифузії (D_i^0) та оцінити мікроскопічні величини довжини, часу і швидкості дифузійного зміщення (трансляційного стрибка). Безумовно дифузія значною мірою зв'язана з станом іонів у розчиннику, перш за все з їх сольватацією [2]. Встановлення такого зв'язку для різних типів іонів дозволить глибше зрозуміти механізм дифузії в розчинах електролітів.

Для інтерпретації іонної сольватації використовується два достатньо загальних підходи: термодинамічний і кінетичний, які не виключають

один одного, а доповнюють [3]. Кінетичний підхід, розроблений Самойловим, характеризує ближню сольватацію, зумовлену короткодійними іон-молекулярними (І–М) і міжмолекулярними (М–М) взаємодіями [4, 5]. Встановлена нами кореляція між сольватованістю іонів і експериментально знайденою величиною дифузійного зміщення \bar{d} дозволила рекомендувати останню для кількісної характеристики впливу іонів на трансляційний обмін молекулами води та замінити концепцію “стоксівський” радіус на довжину дифузійного зміщення. Звертає увагу той факт, що рекомендований підхід, на відміну від традиційного, більш зручний, дозволяє розрахувати мікродинамічну характеристику \bar{d} за однієї температури, незалежно від механізму дифузії.

Мікроскопічні характеристики переносу (\bar{d} , τ , V) охарактеризовані на підставі одного із основних положень кінетичної теорії, згідно з яким ближня сольватація визначається енергетичною різницею іон-молекулярних та міжмолекулярних короткодійних взаємодій в розчині.

Підхід Самойлова [4] заснований на переважному врахуванні взаємодії розчинник-розчинник. Кінетична стабільність іонного сольвата по Самойлову [4] визначається зміною під дією іонів енергії активації процесу обміну молекул розчинника поблизу іона на молекули в його об'ємі. Використавши френкелівську картину теплого руху частинки у рідині, Самойлов [4] отримав кількісні характеристики ΔE_i і τ_i/τ_0 ближньої сольватації. В залежності від знака цих величин він розділив всі іони на дві групи:

1. $\Delta E_i > 0$, $(\tau_i/\tau_0) > 1$;
2. $\Delta E_i < 0$, $(\tau_i/\tau_0) < 1$.

Перший випадок відповідає випадку позитивної сольватації, а другий – негативної. Наявність позитивної і негативної сольватації підтверджена багатьма теоретичними і експериментальними методами [3]. Коллінз [6], використавши модель спаяних сфер, встановив, що однозарядні іони малого розміру з високою густиною заряду (іони космотропи) міцно зв'язують молекули води, а іони великих розмірів з малою густиною заряду (іони хаотропи) зв'язані з молекулами води слабкіше, ніж молекули води між собою. Згідно з цією моделлю молекули води розглядаються у вигляді цвіттеріонів з радіусами катіонної і аніонної частин рівними 1,06 Å і 1,78 Å.

Питання про механізм підвищення рухомості найближчих до іона молекул води залишається актуальним. За останні десятиріччя виконано низку теоретичних досліджень цього явища, заснованих на застосуванні нерівноважної статистичної механіки [7–11]. В цих роботах особлива увага приділяється сучасним мікроскопічним підходам, які стали можливими завдяки розвитку методів молекулярно-динамічного моделювання (МДМ). Поєднання теоретичних розробок з методами МДМ дозволяє інтерпретувати модель Самойлова на молекулярному рівні в термінах парних кореляційних функцій.

В роботі Чонга і Хирати [7] проведено теоретичне дослідження гідратації однозарядних одноатомних іонів з використанням розширеного методу RISM. На основі аналізу інформації було встановлено, що парціальні молярні об'єми (ПМО) характеризують іон-молекулярну взаємодію. Здійснений теоретичний розрахунок ΔE_i з використанням потенціалу середньої сили (ПСС) дозволив провести інтерпретацію ближньої іонної гідратації на молекулярному рівні. Встановлено, що взаємодії іон–вода не еквівалентні взаємодіям вода–вода. Теоретична класифікація іонів на позитивно і негативно сольватовані за знаком ΔE_i знаходиться в якісному узгодженні з основоположною теорією Самойлова.

Каложним із співавторами [8] з використанням моделі води Коллінза [6] і інтегрального рівняння Чандлера–Сільбі–Ладані були визначені ПСС взаємодії іон–вода, вода–вода і далі ΔE_i для 8 однозарядних іонів та показано, що іонам-космотропам відповідає позитивне значення $\Delta E_i > 0$, а іонам-хаотропам – негативне значення $\Delta E_i < 0$, що узгоджується з уявленнями про позитивну та негативну сольватацію по Самойлову.

В моделі структури рідини як системи нелінійних взаємодіючих осциляторів Сирнікова [9, 10] укріплювач структури розчинника – речовина, яка підвищує коливальну стійкість його структури, а руйнівник структури – понижує. Вони характеризуються відповідно позитивною та негативною сольватацією. Сирніков [10] вважає, що перенос у рідинах здійснюється, в основному, за механізмом неактиваційного характеру. Для опису позитивної та негативної сольватації Сирніков [9] пропонує користуватися функціями Ван-Хова. Автор [9, 10] звертає увагу на те, що самодифу-

зія молекул води в розчині і в чистій воді від- різняються.

В роботі [11] проведено моделювання будови гі- дратних оболонок 8 однозарядних іонів методом МДМ в NVT-ансамблі. Аналіз результатів МДМ показав, що для іонів (Li^+ , Na^+ , F^-) обмін моле- кул води відбувається рідше, ніж обмін найближ- чих молекул у воді, в той час, як для іонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- – навпаки. Таким чином, роз- раховані значення коефіцієнта самодифузії моле- кул води у гідратних оболонках іонів і одержані V- структури вказують на те, що для іонів Li^+ , Na^+ , F^- характерна позитивна сольватація, а для іонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- – негативна.

Таким чином, результати теоретичних дослід- жень [7–11] підтверджують основне положення теорії Самойлова, яка фактично розкриває приро- ду ближньої сольватації, а отже суть явища нега- тивної та позитивної гідратації.

2. Розрахункова частина

У цій роботі було розраховано D_i^0 19 іонів: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CNS^- , ClO_4^- , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pent_4N^+ , VPh_4^- у воді при 298,15 K, а також для іонів Cl^- , Br^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ у воді в діапазоні темпера- тур 298,15–473,15 K.

Розрахунок D_i^0 здійснювали за відомим рівнян- ням граничного закону Нернста–Ейнштейна [12]:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z|F^2} \lambda_i^0, \quad (1)$$

де λ_i^0 – експериментальна величина ГМЕП одноза- рядних іонів [13, 14]; z_i – заряд іона, R , F – відпо- відно газова стала і число Фарадея, T – темпера- тура, K.

Величини розрахованих нами за рівнянням (1) D_i^0 для 19 іонів у воді при 298,15 K подано у табл. 1. Вони знаходяться у гарній згоді з літературними даними [12, 15]. З ростом температури D_i^0 для іонів Cl^- , Br^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ у воді збіль- шуються.

При комбінації співвідношення (1) з рівнянням Стокса одержимо рівняння Стокса–Ейнштейна, яке встановлює зв’язок між коефіцієнтом дифузії (D_i^0), в’язкістю розчинника (η_0) і “стоксівським”

радіусом (\bar{d}):

$$\bar{d} = \frac{kT}{6\pi D_i^0 \eta_0}. \quad (2)$$

У рівнянні (2) k – стала Больцмана. Це рівняння використовують для розрахунку \bar{d} за даними про в’язкість. При цьому треба мати на увазі, що йо- го використання обмежене рамками описових мо- жливостей закону Стокса [5]. Проте, рівняння (2) нерідко використовують [2, 16] для рішення зво- ротної задачі – для оцінки “стоксівського” раді- уса іона за відомими експериментальними значе- ннями D_i^0 (або λ_i^0) і η_0 в припущенні, що закон Стокса описує характерне в’язкісне гальмуван- ня, обмежуючи швидкість іона, що мігрує із по- чаткового в найближче сусіднє рівноважне поло- ження. Хоч така оцінка параметра \bar{d} є, до деякої міри, не строгою, однак вона достатньо універсаль- на [5], оскільки дозволяє вивчити його залежність від температури, розчинника, структурного раді- уса іона, тощо. Встановлення залежності \bar{d} від на- званих факторів корисне для розуміння явища ди- фузії в РІМС і для встановлення впливу на остан- ню сольватованості іонів. Результати розрахунку величини \bar{d} для однозарядних іонів у воді пред- ставлені при 298,15 K в табл. 1 і на рис. 1–3 (на рис. 3–6 катіони позначені \circ , аніони \blacklozenge , нумерація іонів наведена відповідно до їх нумерації у табл. 1).

Вони добре узгоджуються з літературними да- ними [2, 16]. Там саме наведено структурні радіуси: для одноатомних іонів – радіуси по Гольдшмідту

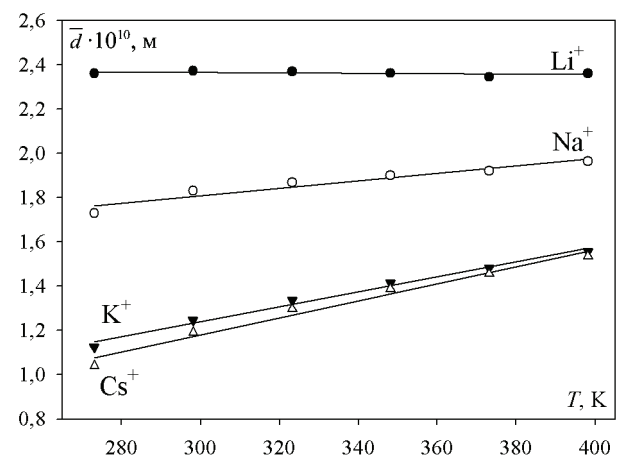


Рис. 1. Політерми параметра \bar{d} для іонів Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ у воді

Таблиця 1. Характеристики однозарядних іонів при 298,15 К у воді

№	Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$1/r_i \cdot 10^{-10}$, м ⁻¹	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, см ² ·моль	$D_i^0 \cdot 10^9$, м ² ·с ⁻¹	$\bar{d} \cdot 10^{10}$, м	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$, м	\bar{d}/r_i	$\tau \cdot 10^{12}$, с	V_i , м ³ ·с ⁻¹	B , дм ³ /моль
1	Li ⁺	0,78	1,2821	38,68	1,03	2,37	1,59	3,04	9,09	26,0	0,146
2	Na ⁺	0,98	1,0204	50,13	1,34	1,83	0,85	1,87	4,17	43,9	0,085
3	K ⁺	1,33	0,7519	73,55	1,96	1,25	-0,08	0,94	1,33	94,1	-0,009
4	NH ₄ ⁺	1,37	0,7299	73,60	1,96	1,25	-0,12	0,74	1,33	94,1	-0,008
5	Rb ⁺	1,49	0,6711	77,71	2,07	1,18	-0,31	0,79	1,12	105,3	-0,033
6	Cs ⁺	1,65	0,6061	77,08	2,05	1,19	-0,46	0,72	1,15	103,4	-0,047
7	Me ₄ N ⁺	2,16	0,4630	44,90	1,20	2,04	-0,12	0,95	5,78	35,3	0,123
8	Et ₄ N ⁺	2,80	0,3571	32,70	0,87	2,81	0,01	1,00	15,1	18,6	0,385
9	Pr ₄ N ⁺	3,35	0,2985	23,40	0,62	3,92	0,57	1,17	41,3	9,49	0,916
10	Bu ₄ N ⁺	3,83	0,2611	19,34	0,52	4,75	0,92	1,24	72,3	6,57	1,275
11	Pent ₄ N ⁺	4,30	0,2326	17,40	0,46	5,28	0,98	1,23	101,0	5,23	-
12	F ⁻	1,33	0,7519	55,40	1,48	1,66	0,33	1,25	3,10	53,5	0,107
13	Cl ⁻	1,81	0,5525	76,40	2,03	1,20	-0,61	0,66	1,18	101,5	-0,005
14	NO ₃ ⁻	1,89	0,5291	71,38	1,90	1,29	-0,60	0,68	1,46	88,4	-0,043
15	CNS ⁻	1,95	0,5128	66,40	1,77	1,38	-0,57	0,71	1,79	77,0	0,022
16	Br ⁻	1,96	0,5102	78,14	2,08	1,17	-0,79	0,60	1,10	106,7	-0,033
17	I ⁻	2,20	0,4545	76,80	2,05	1,20	-1,01	0,54	1,17	102,5	-0,073
18	ClO ₄ ⁻	2,36	0,4237	67,60	1,80	1,36	-1,00	0,58	1,71	79,4	-0,058
19	BPh ₄ ⁻	4,08	0,2451	19,90	0,56	4,36	0,28	1,07	56,6	7,71	1,114

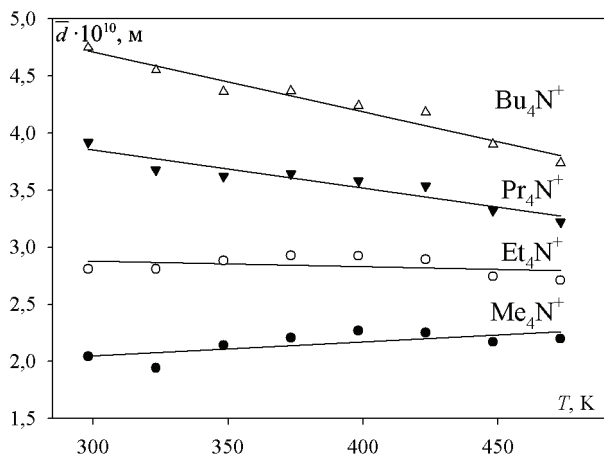


Рис. 2. Політерми параметра \bar{d} для іонів тетраалкіламонію у воді

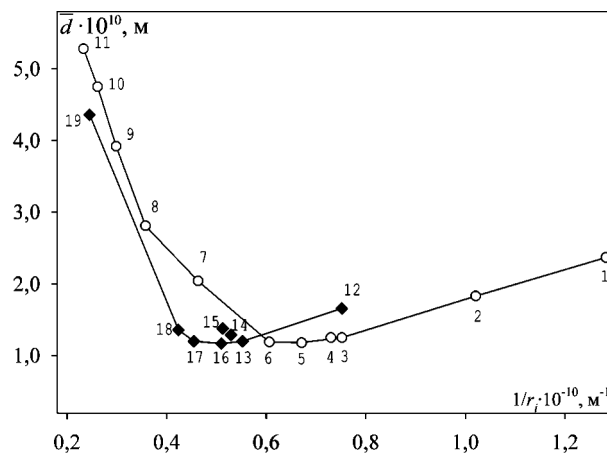


Рис. 3. Ізотерми $\bar{d} - 1/r_i$ для однозарядних іонів у воді при 298,15 К

[3], для іонів тетраалкіламонію (ТАА) – радіуси по Крумгальзу [17], для іонів CNS^- , NO_3^- , ClO_4^- – термохімічні радіуси [3]. На підставі аналізу результатів розрахунку величини \bar{d} встановлено такі закономірності:

1. Величина \bar{d} для однозарядних іонів у воді залежить від температури (рис. 1, 2), структурного радіуса іона (рис. 3) та корелює з сольватованістю

іонів по Самойлову [4]. У випадку негативно сольватованих іонів величина \bar{d} менша їх структурного радіуса, в той час, як для позитивно сольватованих іонів вона більша останнього (табл. 1).

2. Залежність \bar{d} від величини оберненої структурному радіусові іона ($1/r_i$) не є монотонною і, взагалі, описується для катіонів і аніонів несиметричними кривими з мінімумом (рис. 3). Ціка-

во, що положення мінімуму припадає на негативно сольватовані ізоелектронні іони Rb^+ і Br^- , що мають майже однакові значення параметра \bar{d} , а отже і D_i^0 . При цьому мінімум у випадку аніонів спостерігається при більших значеннях r_i (менших значеннях $1/r_i$), ніж для катіонів.

3. Звертає на себе увагу той факт, що величина \bar{d} для негативно гідратованих одноатомних іонів (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^-), незважаючи на деяку їх різницю (знак заряду, величина структурного радіуса, механізм сольватації), збільшується зі зростанням температури, але залишається практично сталою при постійній температурі (табл. 1, $\bar{d}_{298,15} \approx 1,2 \cdot 10^{-10}$ м).

4. Встановлені протилежні знаки температурних коефіцієнтів (ТК) для величини \bar{d} : а) $(\partial\bar{d}/\partial T) > 0$ для негативно гідратованих іонів, б) $(\partial\bar{d}/\partial T) < 0$ для позитивно гідратованих іонів, за виключенням іонів Na^+ та Et_4N^+ .

5. Параметр \bar{d} виявився чутливим, як характеристика ближньої сольватації, і у випадку іонів з низькою густиною заряду (іони ТАА, VPh_4^-) (див. табл. 1).

Оцінку характерного часу одного трансляційного зміщення (стрибка) τ іона здійснювали за відомим рівнянням [18]:

$$\tau = \frac{(\bar{d})^2}{6D_i^0}. \quad (3)$$

В рівнянні (3) величину \bar{d} ототожнювали з довжиною середньоквадратичного зміщення іона.

Результати розрахунку τ для 19 однозарядних іонів у воді при 298,15 К наведені в табл. 1. На рис. 4 наведено ізотерми $\tau - 1/r_i$ для аніонів і катіонів. В табл. 2 представлені величини τ для однозарядних катіонів і аніонів у воді у широкому діапазоні температур. З ростом температури для вивчених іонів τ зменшується (табл. 2).

За величинами \bar{d} і τ була розрахована за рівнянням швидкість трансляційного зміщення іонів у воді за час τ :

$$V = \frac{\bar{d}}{\tau}. \quad (4)$$

Результати розрахунку V при 298,15 К наведено в табл. 1. Залежність V від $1/r_i$ для катіонів і аніонів описується кривими з максимумом (рис. 5).

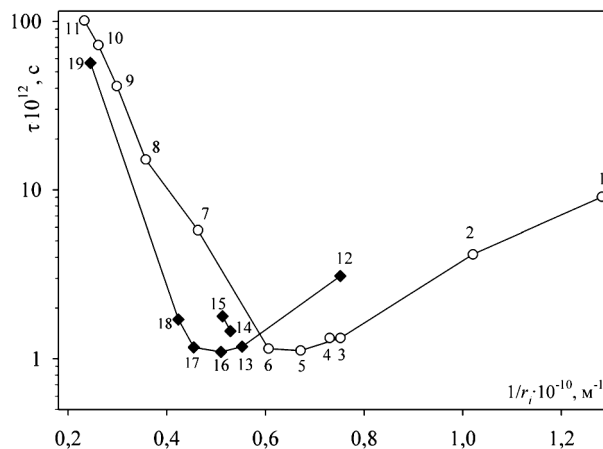


Рис. 4. Залежність часу дифузійного зміщення однозарядних іонів у воді від $1/r_i$ при 298,15 К

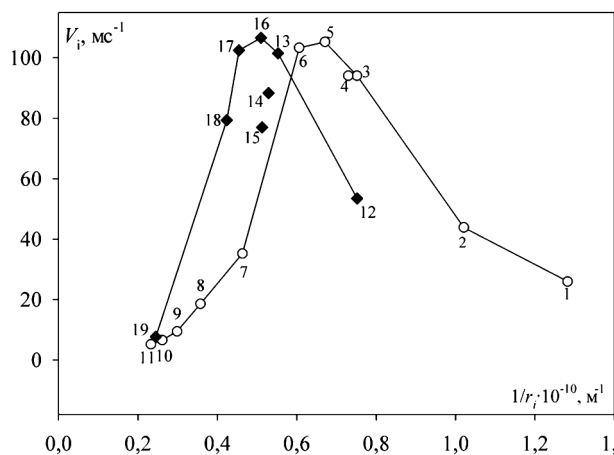


Рис. 5. Залежність швидкості дифузійного зміщення однозарядних іонів у воді від $1/r_i$ при 298,15 К

Лише аніони CNS^- та NO_3^- не попадають на ізотерму $V - 1/r_i$, що певно пов'язано з просторовою будовою останніх. Максимальною є швидкість для аніона Br^- та катіона Rb^+ . Зі збільшенням температури швидкість дифузії іонів у воді суттєво зростає.

3. Обговорення результатів

Перш ніж приступити до обговорення установлених закономірностей і одержаних залежностей зупинимось на питанні про фізичний сенс величини \bar{d} , розрахованої із даних про D_i^0 та η_0 . Протягом багатьох років при описі процесів переносу в розчинах електролітів часто використовують

Таблиця 2. Час середнього дифузійного зміщення
однзарядних іонів у воді при температурах 273,15 К–473,15 К

Іон	$\tau \cdot 10^{12}, \text{c}$								
	273,15 К	298,15 К	323,15 К	348,15 К	373,15 К	398,15 К	423,15 К	448,15 К	473,15 К
Li ⁺	19,6	9,09	5,15	3,27	2,23	1,65	1,20	0,87	0,72
Na ⁺	7,70	4,17	2,52	1,70	1,22	0,95	0,73	0,54	0,47
K ⁺	2,12	1,33	0,92	0,70	0,56	0,47	0,39	0,31	0,29
Rb ⁺	1,69	1,12	0,82	0,65	0,52	0,45	0,37	0,30	0,27
Cs ⁺	1,68	1,15	0,84	0,66	0,53	0,45	0,38	0,29	0,27
Me ₄ N ⁺	10,2	5,78	2,83	2,44	1,86	1,47	1,13	0,85	0,71
Et ₄ N ⁺	35,0	15,1	8,58	5,94	4,34	3,14	2,40	1,72	1,33
Pr ₄ N ⁺	82,6	41,3	19,2	11,8	8,37	5,77	4,38	3,04	2,24
Bu ₄ N ⁺	162,1	72,3	36,4	20,6	14,4	9,56	7,23	4,92	3,48
Cl ⁻	2,08	1,18	0,79	0,58	0,45	0,38	0,31	0,24	0,22
Br ⁻	1,85	1,10	0,76	0,57	0,44	0,37	0,31	0,23	0,21
I ⁻	2,01	1,17	0,78	0,58	0,45	–	–	–	–

ться рівняння гідродинаміки, засновані на законі Стокса. Вважається [2, 5], що останній якісно вірно виконується лише для іонів з високими значеннями радіусів. Введення гідродинамічних “стоксівських” радіусів розширило можливості гідродинаміки. Стало можливим застосування закону Стокса і для іонів з великою густиною заряду (позитивно сольватованих). При цьому збільшення розмірів таких іонів у порівнянні зі структурними радіусами пояснювалося утворенням ними стабільних гідратних оболонок, для характеристики яких використовувалася товщина гідратної оболонки ($\bar{d} - r_i$). Проте в концепцію “стоксівських” радіусів не вписувалися іони середніх розмірів з низькою густиною заряду (віднесених до негативно сольватованих). Саме ці іони спричиняли багато незручностей і викликали розчарування дослідників [2, 16, 19]. Нерідко такі випадки залишалися поза увагою, розглядалися лише ті іони, для яких було обґрунтоване пояснення. Насправді для іонів, віднесених до негативно сольватованих, “стоксівські” радіуси не мають нічого спільного з їх дійсними радіусами. До того ж при підвищенні температури вони збільшуються для цих іонів і можуть при відносно невисоких температурах досягати величини структурного радіуса (рис. 1, 2, табл. 1 – катіони K⁺, Et₄N⁺).

Враховуючи зв'язок між параметром \bar{d} і структурним радіусом іона, його зміну під впливом температури, а також дрейфовий (стрибокподі-

бний) механізм дифузії іонів, нами зроблено деяку зміну концепції параметра \bar{d} .

Ми вважаємо, що у випадку негативно сольватації радіус іона при внесенні в структурований розчинник залишається рівним структурному, а іон в дифузійному режимі зміщується за характерний для нього час τ на величину $\bar{d} < r_i$. Іншими словами, \bar{d} слід розглядати як мікродинамічну довжину деякого дискретного зміщення, яку іон проходить між двома рівноважними положеннями. Якби на іон діяла лише гальмуюча сила, зумовлена тільки в'язкістю розчинника, тоді $\bar{d} = r_i$. Додаткова гальмуюча сила у випадку негативно сольватованих іонів, викликана сіткою Н-зв'язків у розчиннику, гальмує обмін молекулами в асоціатах із молекул чистої води і між сольватною оболонкою та зумовлює довжину зміщення іона \bar{d} .

Цю концепцію, зрозумілу і просту, можна поширити і на позитивно сольватовані іони ($\bar{d} > r_i$). При цьому різницю $\bar{d} - r_i$ слід розглядати не як товщину сольватної оболонки, а як відхилення від закону Стокса [5], тобто величина довжини дискретного зміщення не позбавлена фізичного сенсу. Різниця $\bar{d} - r_i$ або відношення \bar{d}/r_i передають реальну поведінку іона в розчині, характеризуючи ближню сольватацію в рівній мірі і у випадку позитивно і негативно гідратованих іонів. Очевидним є і те, що параметр \bar{d} за порядком величини можна порівняти з відстанями між іонами і молекулами. Взагалі довжина дифузійного зміщення може бу-

ти рівною структурному радіусу іона, більшою і меншою останнього.

Встановлена кореляція між \bar{d} і сольватованістю іонів по Самойлову свідчить про те, що дифузія зв'язана з ближньою сольватацією, а довжина зміщення є мірою останньої. Ближня сольватація іонів у гранично розбавлених розчинах електролітів у структурованих розчинниках зумовлена [4, 5] короткодійними іон-молекулярними (I-M) і міжмолекулярними (M-M) взаємодіями. Отже зменшення або збільшення \bar{d} у порівнянні зі структурним радіусом іона можна пояснити в рамках кінетичної теорії сольватації Самойлова [4]. Відповідно до [4], суть негативної сольватації полягає в тім, що зв'язки I-M слабкіші, ніж зв'язки M-M. Слабка утримуваність молекул води негативно сольватованими іонами ($(\bar{d} - r_i) < 0$; $\bar{d}/r_i < 1$), з одного боку, створює сприятливі умови для вільного їх руху в розчині, а, з другого боку – гальмуюча дія сітки Н-зв'язків. До тих пір, поки іон буде залишатися негативно сольватованим, другий процес, що зв'язаний з структурованістю (упорядкуванням) розчинника, буде переважати. Іншими словами, у негативно сольватованих іонів довжина дифузійного зміщення буде меншою за r_i , а у відповідності з рівнянням (2) буде більшим значення D_i^0 .

У випадку іонів з позитивною сольватацією у воді ($(\bar{d} - r_i) > 0$; $\bar{d}/r_i > 1$) буде навпаки переважати I-M взаємодія над M-M взаємодією, тобто час утримання молекул води у первинній сольватній оболонці (ПСО) іона більший, ніж в асоціатах із молекул чистої води. Під дією теплового руху розкладання молекулярних асоціатів води буде сприяти дифузії більш стабільних сольватів I-M, які в силу більшої стабільності матимуть більш довший шлях дифузійного зміщення (\bar{d}). Відповідно до рівняння (2) збільшенню \bar{d} сприяє зменшення D_i^0 та η_0 . В рамках закону Стокса збільшення \bar{d} у порівнянні з r_i логічно пояснюється в [16, 20] утворенням кінетично стабільного сольватоконплєкса, який поступово переміщується як єдине ціле.

Для негативно гідратованих іонів різниця $(\bar{d} - r_i) < 0$ з ростом температури буде збільшуватися за абсолютною величиною, тобто ставатиме все більш позитивною величиною. Останнє відповідає послабленню гальмуючого впливу сітки Н-зв'язків, тобто послабленню негативної сольватації і відповідно посиленню позитивної.

Фізично виконання рівнянь $(\bar{d} - r_i) = 0$, або $\bar{d} = r_i$, відповідає повній відсутності гідратації іона, тобто описується моделлю жорстка сфера в рідкому розчиннику, який характеризується макроскопічною в'язкістю. Виконання цих рівнянь в реальних умовах пояснюється компенсацією протилежних короткодійних взаємодій I-M і M-M.

Зовсім інший механізм впливу на трансляційний обмін молекулами води у випадку іонів з низькою густиною заряду та з неполярними гідрофобними групами. Як відомо [21], у впливі цих іонів на обмін на перше місце виступає не їх заряд, а власний розмір. Надлишковий заряд (позитивний (R_4N^+) чи негативний (BPh_4^-)) екранований гідрофобними групами, які дуже слабо реагують з полярними молекулами води. Як видно з табл. 1, і рис. 2, розрахований параметр \bar{d} для гідрофобно сольватованих іонів взагалі залежить від структурного радіуса, чутливий до розміру гідрофобних груп і до температури. Звертає увагу те, що параметр \bar{d} має великі позитивні значення, які переважають аналогічні величини для позитивно сольватованих за донорно-акцепторним механізмом іонів (Li^+ , Na^+). До того ж зі збільшенням структурного радіуса в ряду катіонів Me_4N^+ – $Pent_4N^+$ зростає як сама величина \bar{d} , так і відхилення від закону Стокса $\bar{d} - r_i$, що свідчить про зростання гідрофобної сольватованості іонів ТАА.

Відповідно до клатратно-гідратної (айсбергової) моделі гідратації [22] іони з неполярними групами промотують [23] (індукують [22]) утворення кластерів із молекул води, які зв'язані між собою Н-зв'язками більш стійкими, ніж у чистій воді при тій самій температурі. Утворені поблизу гідрофобних груп іонів кластерні структури чинять гальмуючу дію на дифузію іонів. Таким чином, гідрофобна гідратація (ГГ) не є наслідком сильної взаємодії молекул води і гідрофобних іонів, вона є результатом промотування (індуктування) гідрофобними групами взаємодії між молекулами води та її підсилення.

Цікавим є і установленний знак температурного коефіцієнта (ТК) довжини дифузійного зміщення в ряду іонів ТАА: $(\partial\bar{d}/\partial T) > 0$ для катіона Me_4N^+ , $(\partial\bar{d}/\partial T) \approx 0$ для іона Et_4N^+ , а для Pr_4N^+ та Bu_4N^+ -іонів $(\partial\bar{d}/\partial T) < 0$.

У катіона Et_4N^+ при 298,15 К має місце перехід від негативної гідратації до позитивної ($\bar{d}/r_i = 1$). Для іона Et_4N^+ виконується закон Стокса–

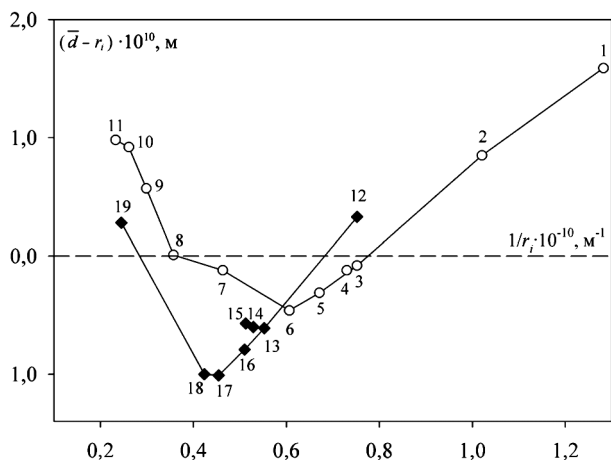


Рис. 6. Ізотерми $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ для однозарядних іонів у воді при 298,15 К

Ейнштейна в досліджуваному діапазоні температур (273,15–473,15 К). У той самий час катіони Pr_4N^+ і Bu_4N^+ сольватовані гідрофобно. Ці закономірності узгоджуються з даними [22]. Такий характер зміни ТК параметра \bar{d} є підтвердженням [23] плавної зміни властивостей при переході від речовин з переважанням гідрофільних властивостей (Me_4N^+) (табл. 1) до речовин, у яких проявляються виключно гідрофобні властивості (Bu_4N^+). Це є свідченням того, що ГГ не є виключенням, а являє один із багатьох різновидів єдиного явища, відомого під назвою сольватація.

Співставлення параметра \bar{d} для іонів Bu_4N^+ і VPh_4^- – показує, що на характеристики гідрофобної гідратації впливає не лише власний розмір, а і інші чинники (знак заряду, природа неполярних гідрофобних груп (Bu^+ , Ph^-), тощо).

Виявлені близькі значення параметра \bar{d} для негативно гідратованих іонів (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в ізотермічних умовах можливо зв'язані з близьким розміром молекули розчинника і довжини трансляційного зміщення цих іонів та свідчать про однаковий гальмуючий вплив воднево-зв'язаного розчинника на рухомий іон. Для цих іонів у воді виконується правило Писаржевського–Вальдена.

Встановлені протилежні знаки ТК параметра \bar{d} для однозарядних іонів можна пояснити на підставі рівняння (2) з використанням теорії Самойлова [4]. Після диференціювання рівняння (2) за температурою та виконання нескладних перетворень

одержимо для відносного температурного коефіцієнта (ВТК) довжини дифузійного зміщення ($\beta_{\bar{d}}$) рівняння:

$$\beta_{\bar{d}} = \frac{1}{T} - \beta_{\eta_0} - \beta_{D_i^0}, \quad (5)$$

де β_{η_0} , $\beta_{D_i^0}$ – ВТК відповідно в'язкості чистого розчинника, коефіцієнта дифузії іона.

Оскільки завжди виконуються умови: $\frac{1}{T} > 0$, $\beta_{\eta_0} < 0$, $\beta_{D_i^0} > 0$, то при сталій температурі знак фактично визначається протилежними знаками ВТК β_{η_0} і $\beta_{D_i^0}$.

Як видно із рівняння (5), позитивному ВТК довжини дифузійного зміщення ($\beta_{\bar{d}} > 0$) відповідає виконання нерівності:

$$\left(\frac{1}{T} - \beta_{\eta_0}\right) > \beta_{D_i^0}, \quad (6)$$

а негативному ВТК ($\beta_{\bar{d}} < 0$) – виконання зворотної нерівності:

$$\left(\frac{1}{T} - \beta_{\eta_0}\right) < \beta_{D_i^0}. \quad (7)$$

Отже, параметр \bar{d} є вдалою і чутливою характеристикою впливу іонів на трансляційний обмін молекулами води, який дозволяє провести віднесення іонів до позитивно, гідрофобно або негативно гідратованих. Негативно сольватовані іони мають немов би критичні розміри [24]: при менших власних розмірах вони утворюють стійку гідратну оболонку, а їх розміри у воді внаслідок сольвофільної гідратації стають більшими. При розмірах, більших критичного, іони є сольвофобно сольватованими, а їх розміри тим більш, чим більшою є гідрофобна гідратація.

Відображенням впливу розміру однозарядних іонів на трансляційний рух молекул води в розчині є ізотерми для катіонів і аніонів у координатах $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ (рис. 6), що характеризують близько гідратацію. Факт проходження цієї ізотерми через мінімум добре відомий [16, 21], пояснений Самойловим [21] для водних розчинів як перехід від переважно сольвофільної до переважно сольвофобної сольватації іонів. Взагалі порядок розміщення на ізотермах іонів є результатом різного впливу їх на структуру розчинника. Причиною розміщення катіонів і аніонів на різних ізотермах [16] є асиметричний розподіл зарядів на атомах розчинни-

ка, що зумовлює асиметрію структури та динаміки сольватації катіонів і аніонів.

Ізотерма $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ якісно повторює ізотерму $\Delta E_a - 1/r_i$ для катіонів, представлена в роботах [4, 20]. Нижче осі $1/r_i$ розміщується область від'ємної гідратації. Безумовно встановлений характер розміщення іонів на ізотермі $(\bar{d} - r_i) - 1/r_i$ залежить від структурованості розчинника, заряду, власного розміру, структури та електронно-донорних властивостей останніх.

Час середнього дифузійного зміщення залежить від сольватованості іонів і описується в координатах $\tau - 1/r_i$ кривими з пологими мінімумами (рис. 4), в яких розміщуються негативно сольватовані катіони і аніони з часом (τ), не більшим 2 пс. Отже, оточення негативно сольватованих іонів на коротких відрізках часу залишається “довгоживучим”, оскільки обмін молекулами води найближчого до іона оточення і молекулами в об'ємі лімітується міцністю сітки Н-зв'язків. Тому дифузійне зміщення негативно сольватованих іонів повинно відбуватися разом із молекулами води оточення, які слабо утримуються іонами. При цьому локальний коефіцієнт дифузії молекул води повинен бути близьким до коефіцієнта дифузії іона. Сам факт близьких значень розмірів довжини зміщення негативно сольватованих одноатомних однозарядних іонів між собою і з молекулою води є підтвердженням цього.

Дифузійне зміщення іонів K^+ і NH_4^+ є ізотропним у пікосекундному масштабі часу. Уповільнення руху молекул води в клатратних структурах, проматованих іонами R_4N^+ , зумовлене короткодійними некулонівськими взаємодіями і вказує на посилення Н-зв'язків, яке зростає зі збільшенням R . На довгих відрізках часу $\tau > 41$ пс (іони Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , $Pent_4N^+$, BPh_4^+) оточення біля іонів встигає змінитися. Внаслідок кооперативності утворення та розкладу Н-зв'язків проматовані іонами ТАА кластерно-клатратні структури не мають бути жорсткими та “довгоживучими” [22]. Під впливом теплового руху малі коливання останніх перериваються стрибкоподібною зміною положення рівноваги.

Не менш цікавою мікроскопічною характеристикою однозарядних іонів є швидкість середнього дифузійного зміщення V . Вона, як і інші мікроскопічні характеристики, чутлива до розміру іона, температури та корелює з сольватованістю іонів. Ізо-

терми для катіонів і аніонів в координатах $V - 1/r_i$ (рис. 5) характеризуються кривими з максимумом. Дещо не попадають на криву для аніонів іони CNS^- та NO_3^- .

Класифікуючи іони у воді за швидкістю середнього дифузійного зміщення, приходимо до описаних раніше висновків про 3 групи іонів:

1. Найбільш мобільні – негативно сольватовані іони, зі швидкістю 77 – 106,7 м/с.

2. Найменш мобільні, так звані “заморожені” іони, зі швидкістю 5,23 – 9,49 м/с.

3. Проміжна група, що містить іони гідрофільно (позитивно) гідратовані (Li^+ , Na^+ , F^-) та іони Me_4N^+ і Et_4N^+ . Можливо у останніх іонів є певний внесок від гідрофобної складової гідратації, але все-таки переважає гідрофільна, особливо для іона Me_4N^+ , що узгоджується з результатами [22]. Швидкість дифузійного зміщення (як і \bar{d}) з ростом температури зростає для негативно сольватованих іонів.

4. Висновки

Найважливішим результатом нашого дослідження є встановлення вперше кореляції між мікроскопічним параметром дискретного дифузійного зміщення \bar{d} і сольватованістю іонів по Самойлову, що дозволяє використати його для кількісної характеристики ближньої гідратації іонів та замінити концепцію “стоксівського” радіуса на довжину дифузійного зміщення. При такому підході гідродинамічна модель іонного переносу в РІМС, заснована на рівнянні Стокса, спроможна дати якісні пояснення особливостям динаміки іонів у розчинах та зробити передбачення щодо впливу різних факторів на ближню їх гідратацію в термінології кінетичної теорії сольватації. При цьому товщина сольватної оболонки $\bar{d} - r_i$ одержує новий зміст – відхилення від закону Стокса і має як і \bar{d} фізичний сенс для однозарядних іонів різної природи.

На відміну від традиційного підходу до розрахунку кількісних характеристик кінетичної гідратації із даних за температурною залежністю ГМЕП іона параметр \bar{d} можна розрахувати при одній температурі. Величина дифузійного зміщення \bar{d} визначається властивостями і іона, і розчинника та може бути знайденою незалежно від того, як відбувається дифузія: чи в результаті дрейфу, чи в результаті стрибка.

1. D. Evans, M. Matesich. The measurement and interpretation of electrolytic conductance. In *Techniques of Electrochemistry*, edited by A.J. Yeager, E. Salkind (John Wiley & Sons Inc., 1973), Vol. 2, pp. 10–69.
2. К. Элькин, И. Трунова. Связь гидратации с явлениями переноса в водных растворах электролитов. *Труды Нижнегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева* №4 (97), 272 (2012).
3. Г.А. Крестов. *Термодинамика ионных процессов в растворах* (Химия, 1984).
4. О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, 1957).
5. T. Erdei-Gruz. *Transfer Phenomena in Water Solutions* (Wiley, 1974).
6. K. Collins. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure. *Biophys. J.* **72**, 65 (1997).
7. S. Chong, F. Hirata. Ion hydration: Thermodynamic and structural analysis with an integral equation theory of liquids. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3209 (1997).
8. Y. Kalyuzhnyi, V. Vlady, K. Dill. Hydration of simple ions. Effects of the charge density. *Acta Chim. Slov.* **48**, 309 (2001).
9. Ю.П. Сырников. Современные представления о тепловом движении в жидкости и понятия положительной и отрицательной сольватации. *ЖСХ* **25**, 51 (1984).
10. Ю. Сырников. *Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях* (ИХТИ, 1986).
11. И. Широбоков, Н. Вельма. Моделирование строения гидратных оболочек ионов щелочных металлов и галогенид-ионов статистическими методами. *Вестн. Удмуртск. ун-та. Физика. Химия* №4-2, 37 (2008).
12. П. Эткин, Дж. де Паула. *Физическая химия* (Мир, 2007).
13. Б.С. Смоляков. Предельная эквивалентная электропроводность ионов в воде при температуре до 200 °С. *Вестник Харьковского университета. Вопросы электрохимии* **139**, 37 (1976).
14. Э.Г. Ларионов. К расчету предельной электропроводности индивидуальных ионов при высоких температурах и давлениях. *Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химическая* **6**, 3 (1976).
15. И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. *Электрохимия* (Мир, 1977).
16. О.Н. Калугин. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания. *Вестник Харьковского университета. Химия* Вып. 9 (32), 13 (2002).
17. Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов* (Химия, 1989).
18. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, 1975).
19. Y. Marcus. Are Ionic Stokes Radii of Any Use? *J. Solut. Chem.* **41**, 2082 (2012).
20. М.Н. Родникова. Отрицательная гидратация ионов. *Электрохимия* **39**, 214 (2003).
21. О.Я. Самойлов. К основам кинетической теории гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах. *ЖФХ* Вып. 8, 1857 (1978).
22. J.E. Gordon. *Organic Chemistry of Electrolyte Solutions* (John Wiley & Sons Inc., 1975).
23. Ю.М. Кessler, А.Л. Зайцев. *Сольвофобные эффекты: Теория, эксперимент, практика* (Химия, 1989).
24. Б. Дамаскин, О. Петрий, Г. Цирлина. *Основы теоретической электрохимии* (Химия, 2006).

Одержано 15.09.16

V.I. Bulavin, I.M. V'yunyuk, Ya.I. Lazareva

DIFFUSION AND MICROSCOPIC CHARACTERISTICS OF SINGLY CHARGED ION TRANSFER IN EXTREMELY DILUTED AQUEOUS SOLUTIONS

S u m m a r y

Diffusion coefficients and microscopic characteristics of the length (\bar{d}), time, and rate of ion diffusion displacement have been calculated for 19 singly charged ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CNS^- , ClO_4^- , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pent_4N^+ , and BPh_4^-) in water at temperatures from 273.15 to 473.15 K. The calculations are based on the literature data concerning the limiting molar electric conductivity of those ions. The analysis of the data obtained shows that the length of the ion diffusion displacement \bar{d} correlates with the type of ion solvation. If the average value \bar{d} exceeds the crystallographic (structural) radius r_i of an ion, the latter is solvated positively. However, if \bar{d} is less than r_i , the ion solvation is negative.