

В.І. БУЛАВІН,¹ І.М. В'ЮНИК²¹ Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

(Вул. Кирпичова, 2, Харків 61002; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua)

² Харківський Національний університет імені В.Н. Каразіна

(Майдан Свободи, 4, Харків 61022)

КОМПЕНСАЦІЯ ІЗОТОПНИХ ЕФЕКТІВ ПРИ БЛИЖНІЙ СОЛЬВАТАЦІЇ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ У ЛЕГКІЙ ТА ВАЖКІЙ ВОДІ

УДК 538.931

Коефіцієнт дифузії (D_i^0) і мікроскопічні характеристики довжини (\bar{d}), часу (τ) і швидкості (V) дифузійного зміщення 18 однозарядних іонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , OBz^-) у важкій та легкій воді при 283,15 K і 298,15 K розраховано з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. Із застосуванням запропонованого нами параметра ($\bar{d} - r_i$), (r_i – структурний радіус іона), визначено тип сольватації цих іонів: позитивна, якщо параметр ($\bar{d} - r_i$) > 0; негативна – при значеннях ($\bar{d} - r_i$) < 0. Розраховано та проаналізовано ізотопні ефекти розчинника (ІЕР) при заміні $H \rightarrow D$ у H_2O : коефіцієнта дифузії іонів D_{iH}^0/D_{iD}^0 , довжини \bar{d}_H/\bar{d}_D , часу τ_H/τ_D і швидкості V_H/V_D трансляційного їх зміщення та ІЕР в'язкості розчинника η_0^D/η_0^H . Встановлено, що у випадку ІЕР D_{iH}^0/D_{iD}^0 або V_H/V_D відхилення від 1 становить до 25,0–25,9%, а для ІЕР ближньої сольватації \bar{d}_H/\bar{d}_D – на порядок нижче. Пояснення цих фактів проведено на підставі одержаного нами рівняння, у якому ІЕР \bar{d}_H/\bar{d}_D є добутком зворотних ІЕР η_0^D/η_0^H і D_{iD}^0/D_{iH}^0 . Низькі значення \bar{d}_H/\bar{d}_D зумовлені протилежним характером впливу цих співмножників, що вказує на компенсацію міжмолекулярних та іон-молекулярних взаємодій, які визначають ближню сольватацію однозарядних іонів у H_2O та D_2O і свідчать про значний вплив на останню розчинника.

Ключові слова: ізотопний ефект розчинника, однозарядні іони, дифузія, електрична провідність, ближня сольватація, негативна сольватація.

1. Вступ

Раніше [1] при вивченні впливу іонів на рухомість молекули розчинника найближчого до них оточення була встановлена кореляція між знаком зміни відхилення величини трансляційного зміщення (\bar{d}) від структурного радіуса (r_i) у вигляді ($\bar{d} - r_i$) і сольватацією їх за Самойловим [2]. Установлена кореляція була покладена в основу розробленого в роботі [1] підходу для визначення ближньої сольватації іонів у структурованих розчинниках. Для визначення критеріїв позитивної (1) та негативної (2) сольватації запропоновано нерівності:

$$(\bar{d} - r_i) > 0 \quad (1)$$

$$(\bar{d} - r_i) < 0. \quad (2)$$

Пізніше наявність такої кореляції була підтверджена для однозарядних іонів у моноетаноламі-

ні [3] та етиленгліколі [4] (в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків), що свідчить про чутливість запропонованого підходу для визначення сольватованості іонів за Самойловим. Слідуючи Самойлову [2], сольватацію розглядали не як зв'язування якого-небудь числа молекул розчинника іоном, а як дію останнього на трансляційний рух найближчих до нього молекул.

Враховуючи зв'язок між параметром \bar{d} і структурним радіусом та залежність \bar{d} від температури, взаємодію іона з найближчими до нього молекулами розчинника характеризували величиною ($\bar{d} - r_i$), названою в роботі [1] відхиленням від закону Стокса–Ейнштейна (ЗСЕ). Цей закон строго виконується лише для моделі жорсткого сферичного іона, що рухається в безперервному середовищі (континуумі), яке характеризується макроскопічною в'язкістю (η_0). Критерієм виконання ЗСЕ є умова ($\bar{d} - r_i$) = 0, тобто рівність $\bar{d} = r_i$, що

© В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, 2022

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 7

є геометричною межею переходу від негативної до позитивної сольватації [5] і фізично відповідає відсутності у іона сольватації. При виконанні умови $\bar{d} = r_i$ на іон діє лише гальмівна сила, зумовлена в'язкістю розчинника (η_0).

Обґрунтованість вибору різниці $(\bar{d} - r_i)$ в якості міри впливу іона на рухливість найближчих до нього молекул розчинника (міри ближньої сольватації) проведено в роботі [6] з використанням коефіцієнта тертя, який не залежить від природи сили, що діє на частинку. В роботі [6] було показано, що різниця $(\bar{d} - r_i)$ впливає із різницею між загальним (ζ) та в'язкісним (ζ_ν) коефіцієнтами тертя, які характеризуються відповідно величинами \bar{d} і r_i . Величина \bar{d} розглядається нами [1, 3, 4, 6] як мікроскопічна характеристика довжини деякого дискретного зміщення, яку іон проходить за характерний час (τ) між двома рівноважними положеннями. Структурний радіус іона r_i розглядали як його невід'ємну і незмінну [7] характеристику, що кількісно враховує його поведінку в континуальному наближенні. Оскільки величини радіусів іонів тетраалкіламонію (ТАА) не є однозначними, використовували конкретну шкалу радіусів Маркуса [8] та гідродинамічну умову "ковзання" при представленні ЗСЕ.

Цікаво було використати розроблений в [1, 3, 4, 6] підхід для визначення мікроскопічних характеристик трансляційного зміщення (МХТС) $(\bar{d}, \tau, V, (\bar{d} - r_i))$ однозарядних іонів у важкій воді, яка є ізотопно заміщеним по відношенню до легкої води рідким розчинником. Явище ізотопного заміщення певного елемента в сполуці його ізотопом відоме під назвою ізотопний ефект [5, 9] є досить цікавим і дослідженим для різних властивостей. Ізотопні ефекти характерні для багатьох хімічних елементів, особливо для легких. Суть ізотопного ефекту зводиться до заміни хімічного елемента його ізотопом, що призводить до зміни у властивостях простої речовини або хімічної сполуки, які відрізняються ізотопним складом, зумовленим різницею їх молекулярних мас. Серед ізотопно заміщених розчинників великий інтерес становлять дослідження в структурованих. Найбільш дослідженим серед них є вода. Характерною особливістю структурованих розчинників є утворення просторової сітки Н-зв'язків [10], яка зумовлює специфічність їх молекулярної структури. Остання визначає численні, в тому числі і аномальні, властивості розчинни-

ків та впливає на різноманітні процеси в розчинах електролітів. В числі других процесів у розчинах електролітів дуже важливим є сольватація. Для її пояснення застосовується два підходи [11]: термодинамічний та кінетичний. Результати дослідження ізотопних ефектів у розчинах електролітів і неелектролітів в рамках термодинамічного підходу узагальнені в монографії [5]. Кінетичний підхід [2] характеризує ближню сольватацію, зумовлену короткодійними іон-молекулярними (І-М) і міжмолекулярними (М-М) взаємодіями та ґрунтується на вивченні кінетичних властивостей іонів у розчинах. Вивченню впливу однозарядних іонів на трансляційну рухомість молекул важкої води присвячено значну кількість досліджень [12–17], в результаті яких одержано важливу інформацію. Із аналізу даних [12–17] про дослідження ближньої сольватації 1-1-електролітів у важкій воді встановлено:

1. У більшості випадків підтверджується висновок Рабіновича [18] про те, що важка вода є більш структурованим розчинником, чим легка. Це на думку [18] є наслідком більшої міцності дейтерієвого зв'язку і більш правильної тетраедричної координації молекул D_2O . Згідно з одним із основних положень кінетичної теорії ближньої сольватації Самойлова [2] зміцнення структури розчинника веде до послаблення сольватації, а її руйнування – до посилення. Проте багато питань з цього складного процесу залишаються ще не в'ясненими.

2. Одержана різними експериментальними методами інформація здебільшого носить якісний характер, обмежена за іонами і за температурою, інколи є суперечливою. Застосування розробленого в роботах [1, 6] підходу до вивчення впливу однозарядних іонів різної природи на рухомість молекул D_2O дозволило пояснити низьке значення величини ізотопного ефекту розчинника (ІЕР) ближньої сольватації та її змінюваність компенсацією І-М та М-М взаємодій в розчинах однозарядних іонів при переході від легкої води до важкої. Як міру ІЕР використовували відношення розрахованих параметрів у H_2O і D_2O .

2. Розрахункова частина

З використанням даних [15–17, 19] про граничну молярну електричну провідність (ГМЕП) (λ_0) однозарядних іонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Me_4N^+ ,

Таблиця 1. Характеристики однозарядних іонів у важкій воді при 283,15 К і 298,15 К

Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$m_i^{\text{gen}} \cdot 10^9$, Кл/м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль		D_i^0 , м ² ·с ⁻¹		$\bar{d} \cdot 10^{10}$, м		$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$, м		$\tau_i \cdot 10^{12}$, с		V_i , м·с ⁻¹	
			283	298	283	298	283	298	283	298	283	298	283	298
Li ⁺	0,78	2,05	20,27	31,36	0,513	0,835	2,41	2,39	1,63	1,61	18,9	11,4	12,8	21,0
Na ⁺	0,98	1,63	27,78	41,62	0,703	1,108	1,76	1,80	0,78	0,82	7,34	4,87	24,0	37,0
K ⁺	1,33	1,20	42,85	61,40	1,08	1,635	1,14	1,22	-0,19	-0,11	2,01	1,52	56,7	80,3
Cs ⁺	1,65	0,97	45,47	64,44	1,15	1,716	1,07	1,16	-0,58	-0,49	1,66	1,31	64,5	88,6
Me ₄ N ⁺	2,80	0,57	24,25	36,61	0,613	0,975	3,03	3,07	0,23	0,27	37,4	24,2	8,1	12,7
Et ₄ N ⁺	3,37	0,48	17,07	26,44	0,432	0,704	4,29	4,25	0,92	0,88	107	64,1	4,0	6,6
Pr ₄ N ⁺	3,79	0,42	11,91	18,84	0,301	0,502	6,15	5,97	2,36	2,18	314	178	2,0	3,4
Bu ₄ N ⁺	4,13	0,39	9,71	15,62	0,246	0,416	7,55	7,19	3,42	3,06	579	311	1,3	2,3
F ⁻	1,33	1,20	-	44,79	-	1,193	-	1,67	-	0,34	-	3,91	-	42,8
Cl ⁻	1,81	0,89	43,69	62,83	1,10	1,67	1,12	1,19	-0,69	-0,62	1,90	1,41	59,0	84,4
Br ⁻	1,96	0,82	45,10	64,67	1,14	1,72	1,08	1,16	-0,88	-0,80	1,71	1,30	63,2	89,2
I ⁻	2,20	0,73	44,89	63,79	1,14	1,70	1,09	1,17	-1,11	-1,03	1,74	1,34	62,6	87,3
ClO ₃ ⁻	2,00	0,80	36,85	53,23	0,932	1,42	1,33	1,41	-0,67	-0,59	3,16	2,33	42,1	60,5
BrO ₃ ⁻	1,91	0,84	32,32	46,14	0,817	1,23	1,51	1,62	-0,40	-0,29	4,65	3,56	32,5	45,5
IO ₃ ⁻	1,82	0,88	22,63	33,64	0,572	0,896	2,16	2,23	0,34	0,41	13,6	9,25	15,9	24,1
ClO ₄ ⁻	2,36	0,68	39,19	55,94	0,991	1,490	1,25	1,34	-1,11	-1,02	2,63	2,01	47,5	66,7
IO ₄ ⁻	2,49	0,64	31,16	45,42	0,788	1,21	1,57	1,65	-0,92	-0,84	5,21	3,75	30,1	44,0
OBz ⁻	3,26	0,49	-	26,19	-	0,697	-	2,86	-	-0,40	-	19,5	-	14,6

Et₄N⁺, Pr₄N⁺, Bu₄N⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, IO₄⁻, OBz⁻ в цій роботі було розраховано коефіцієнт дифузії D_i^0 у важкій воді при 283,15 К і 298,15 К. Для розрахунку D_i^0 використували рівняння Нернста-Ейнштейна:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0. \quad (3)$$

За даними про D_i^0 іонів та про в'язкість чистого розчинника (η_0) [20] була розрахована довжина трансляційного зміщення іона (\bar{d}) в D₂O при температурах 283,15 К і 298,15 К за рівнянням Стокса-Ейнштейна:

$$\bar{d} = \frac{kT}{fD_i^0\eta_0}. \quad (4)$$

У рівняннях (3) і (4) z_i – заряд іона; R , k , F – відповідно газова та Больцмана сталі і число Фарадея, T – температура, К; $f = 4\pi$ або 6π . При розрахунку закон Стокса-Ейнштейна представляли для іонів тетраалкіламонію (ТАА) (Me₄N⁺, Et₄N⁺, Pr₄N⁺, Bu₄N⁺) за умови “ковзання” ($f = 4\pi$), а для решти іонів – за умови “прилипання” ($f = 6\pi$).

Оцінку характерного часу трансляційного зміщення іона (τ) здійснювали за відомим рівнянням:

$$\tau = \frac{\bar{d}^2}{6D_i^0}. \quad (5)$$

Величина швидкості трансляційного зміщення іона (V) була розрахована за рівнянням:

$$V = \frac{\bar{d}}{\tau}. \quad (6)$$

Розраховані за рівняннями (3)–(6) величини D_i^0 , \bar{d} , τ , V для однозарядних іонів у важкій воді наведені у табл. 1. Там же наведено структурні радіуси: для одноатомних іонів радіуси по Гольдшмідту [1], для іонів ТАА радіуси ван-дер-Ваальса Маркуса [8], для бензоат-іона (OBz⁻) [21], для решти іонів – термохімічні радіуси [11]. В табл. 1 приведено також величину узагальненого моменту (m_i^{gen}) [22], який характеризує сили електростатичної взаємодії в іон-молекулярних системах. Цей параметр розраховували за рівнянням:

$$m_i^{\text{gen}} = \frac{|z|\bar{e}}{r_i}, \quad (7)$$

де \bar{e} – заряд електрона.

Таблиця 2. Ізотопні ефекти розчинника для коефіцієнта дифузії (D_{iH}^0/D_{iD}^0), параметрів d_i (d_H/d_D) і $(d_i - r_i)$ ($(\bar{d}_H - r_i)/(\bar{d}_D - r_i)$), часу (τ_H/τ_D) та швидкості (V_H/V_D) дифузійного зміщення однозарядних іонів при 283,15 К та 298,15 К

Іон	D_{iH}^0/D_{iD}^0		\bar{d}_H/\bar{d}_D		$(\bar{d}_H - r_i)/(\bar{d}_D - r_i)$		τ_H/τ_D		V_H/V_D	
	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К	283,15 К	298,15 К
Li ⁺	1,359	1,234	0,979	0,992	0,969	0,988	0,741	0,799	1,328	1,238
Na ⁺	1,253	1,200	1,023	1,017	1,051	1,037	0,834	0,858	1,225	1,184
K ⁺	1,241	1,199	1,035	1,025	0,790	0,727	0,865	0,868	1,200	1,172
Cs ⁺	1,235	1,195	1,047	1,026	0,914	0,939	0,880	0,878	1,185	1,163
Me ₄ N ⁺	1,277	1,231	1,003	1,000	1,044	1,000	0,794	0,814	1,270	1,225
Et ₄ N ⁺	1,280	1,236	1,002	0,991	1,011	0,955	0,783	0,794	1,279	1,246
Pr ₄ N ⁺	1,286	1,235	0,997	0,987	0,992	0,963	0,771	0,785	1,294	1,259
Bu ₄ N ⁺	1,297	1,250	0,992	0,990	0,983	0,977	0,752	0,793	1,313	1,251
F ⁻	–	1,241	–	0,994	–	0,971	–	0,793	–	1,248
Cl ⁻	1,245	1,216	1,027	1,008	0,957	0,984	0,862	0,831	1,199	1,211
Br ⁻	1,246	1,209	1,037	1,009	0,955	0,983	0,849	0,846	1,212	1,188
I ⁻	1,239	1,206	1,036	1,017	0,964	0,981	0,868	0,859	1,193	1,187
ClO ₃ ⁻	1,255	1,210	1,023	1,007	0,955	0,983	0,838	0,841	1,227	1,204
BrO ₃ ⁻	1,236	1,211	1,040	1,012	0,850	0,931	0,869	0,849	1,194	1,192
IO ₃ ⁻	1,243	1,217	1,032	1,005	1,206	1,024	0,860	0,830	1,201	1,216
ClO ₄ ⁻	1,241	1,208	1,032	1,015	0,964	0,980	0,863	0,851	1,193	1,192
IO ₄ ⁻	1,242	1,198	1,031	1,018	0,946	0,964	0,858	0,869	1,206	1,175
OBz ⁻	–	1,234	–	0,993	–	1,050	–	0,800	–	1,247

При розрахунку ІЕР необхідні характеристики для іонів в легкій воді були взяті із [1, 6].

3. Аналіз результатів розрахунку

1. Розраховані для досліджених іонів величини D_i^0 у важкій воді, як у і легкій, збільшуються з ростом температури. При сталій температурі D_i^0 збільшується зі зростанням структурного радіуса для одноатомних іонів, в той час як для катіонів ТАА ця характеристика навпаки зменшується. Зменшення D_i^0 також спостерігається і в рядах ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, та ClO₄⁻, IO₄⁻. Заміщення у воді H → D призводить до зменшення при 298,15 К D_i^0 однозарядних іонів в $D_{iH}^0/D_{iD}^0 = 1,192-1,250$ рази, тобто на 19,2–25,0% (табл. 2). Зменшення відношення D_{iH}^0/D_{iD}^0 (міри ізотопного ефекту) з підвищенням температури свідчить про руйнування більш структурованого розчинника D₂O, що створює більш сприятливі умови для сольватації іонів, яка і визначає дифузію.

2. Як і у легкій воді, параметр \bar{d} однозарядних іонів у важкій воді залежить від температури, структурного радіуса іона (табл. 1) та корелює із сольватованістю іонів за Самойловим [2]. У випад-

ку негативно сольватованих у D₂O іонів $\bar{d} < r_i$; $(\bar{d} - r_i) < 0$, в той час як для позитивно сольватованих іонів $\bar{d} > r_i$; $(\bar{d} - r_i) > 0$ (табл. 1).

3. Залежність $(\bar{d} - r_i)$ від m_i^{gen} – для важкої води, як і для легкої, для катіонів лужних металів і ТАА носить протилежний характер (рис. 1), що вказує на різну природу уповільнення молекул D₂O (H₂O) в сольватних оболонках іонів. Цікаво, що мінімальне значення параметра ближньої сольватації $(\bar{d} - r_i)$ у катіона Cs⁺ є від'ємною і майже однаковою величиною у легкій ($-0,46 \cdot 10^{-10}$ м) і важкій ($-0,49 \cdot 10^{-10}$ м) воді.

4. Величина \bar{d} для негативно сольватованих одноатомних іонів у важкій воді при сталій температурі (298,15 К) (табл. 1) залишається приблизно однаковою $(1,16 - 1,22) \cdot 10^{-10}$ м, як і у легкій воді $(1,17 - 1,25) \cdot 10^{-10}$ м.

5. На відміну від H₂O, у D₂O дослідження впливу температури проведено у вузькому інтервалі температур 283,15–298,15 К. Однак має місце та ж тенденція щодо температурного коефіцієнта (ТК) параметра \bar{d} : ТК = $\partial\bar{d}/\partial T$. Як і для H₂O, у D₂O встановлені протилежні знаки ТК [1]:

а) $\partial\bar{d}/\partial T > 0$ для негативно сольватованих іонів;
 б) $\partial\bar{d}/\partial T < 0$ для позитивно сольватованих іонів. Виключення із цієї закономірності становлять іони Na^+ , IO_3^- та Me_4N^+ ($\partial\bar{d}/\partial T > 0$) (табл. 1).

6. Цікавою виявилась залежність $(\bar{d} - r_i)$ від m_i^{gen} для аніонів (рис. 2) у D_2O . Вона характеризується трьома гілками, що сходяться в дещо розтягнутому мінімумі, утвореному іонами I^- і ClO_4^- . Ліва гілка утворена іонами $\text{ClO}_4^- - \text{IO}_4^- - \text{OBz}^-$, права – іонами $\text{I}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^- - \text{F}^-$, а середня – іонами $\text{ClO}_4^- - \text{ClO}_3^- - \text{BrO}_3^-$, IO_3^- .

7. Певну несподіваність викликала поведінка величини \bar{d} , а, відповідно, і її відхилення від ЗСЕ $(\bar{d} - r_i)$, яке з урахуванням знака відхилення становить критерій сольватованості іона. Параметр \bar{d} виявився близьким у D_2O до знайденого у H_2O . Відношення $\bar{d}_\text{H}/\bar{d}_\text{D}$ та $(\bar{d}_\text{H} - r_i)/(\bar{d}_\text{D} - r_i)$ як міра ІЕР, на відміну від $D_{\text{IH}}^0/D_{\text{ID}}^0$, $\lambda_{\text{IH}}^0/\lambda_{\text{ID}}^0$, V_H/V_D , опинилися близькими до 1 (табл. 2). Відхилення ІЕР від 1 знаходиться на межі похибки експериментальних даних. Максимальна величина відхилення для катіона Cs^+ становить 2,6%, в той час як максимальне відхилення від 1 того ж ефекту для $D_{\text{IH}}^0/D_{\text{ID}}^0$, $\lambda_{\text{IH}}^0/\lambda_{\text{ID}}^0$, V_H/V_D на порядок вище і становить 25,8% при температурі 298,15 К (табл. 2). При цьому встановлена різна величина відхилення від 1: для негативно сольватованих іонів $\bar{d}_\text{H}/\bar{d}_\text{D} > 1$, а для позитивно – $\bar{d}_\text{H}/\bar{d}_\text{D} < 1$, крім іонів Na^+ та IO_3^- . До речі величина відхилення від 1 залежить від температури. Зниження температури на 15 К майже вдвічі підвищує максимальне відхилення від 1 (у катіона Cs^+ величина становить 4,7%) (табл. 2).

8. Внаслідок заміни у H_2O $\text{H} \rightarrow \text{D}$ зростає характерний час трансляційного зміщення однозарядних іонів. Відношення $\tau_\text{H}/\tau_\text{D} < 1$ свідчить про те, що за однакових умов гальмуюча дія іона в D_2O більша, ніж у H_2O (табл. 2). Цікаво звернути увагу на те, що τ_D , як і τ_H для одноатомних негативно сольватованих іонів є близьким і становить відповідно: $\tau_\text{D} = 1,30\text{--}1,52$ пс; $\tau_\text{H} = 1,10\text{--}1,33$ пс [1].

9. Найбільшу швидкість трансляційного зміщення (V) у дифузійному режимі у D_2O , як і у H_2O , мають негативно сольватовані одноатомні іони: у D_2O (80,4–89,2 м/с, див. табл. 1); у H_2O (94,1–106,7 м/с) [1]. Зі зростанням температури швидкість однозарядних іонів у D_2O і H_2O збільшується (табл. 1). Заміщення протію на дейте-

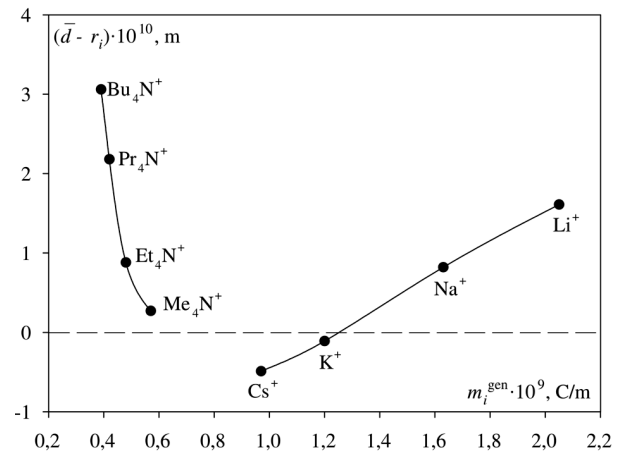


Рис. 1. Залежність параметра $(\bar{d} - r_i)$ від m_i^{gen} для катіонів у важкій воді при 298,15 К

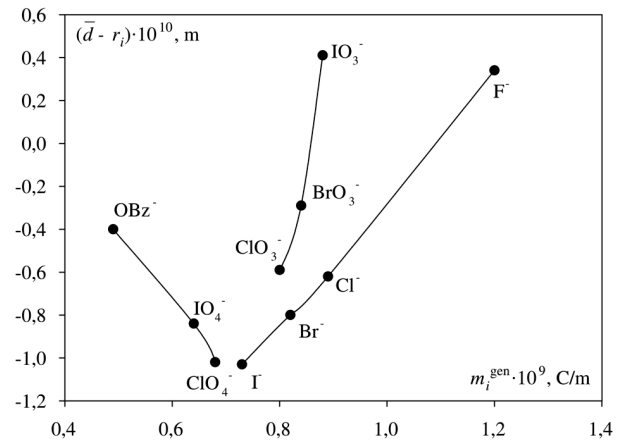


Рис. 2. Залежність параметра $(\bar{d} - r_i)$ від m_i^{gen} для аніонів у важкій воді при 298,15 К

рій $\text{H} \rightarrow \text{D}$ у H_2O при 298,15 К призводить до зменшення швидкості трансляційного зміщення: у $V_\text{H}/V_\text{D} = 1,163 - 1,259$ рази (табл. 2).

4. Обговорення результатів

При обговоренні результатів розрахунку D_i^0 і МХТЗ 18 однозарядних іонів у легкій і важкій воді та установлених закономірностей виходили із того, що H_2O і D_2O є сильно структурованими за рахунок H - та D -зв'язків розчинниками. Їх молекули мають близькі геометричні параметри та електронну структуру, але відрізняються масою. Заміна атома протію на атом дейтерію $\text{H} \rightarrow \text{D}$ призводить до збільшення приблизно у 2 рази приведеної маси всієї молекули D_2O у порівнянні з H_2O [23],

що зумовлює зміну частот усіх коливань, у тому числі і нульових. Останнє позначається на енергії дисперсійних міжмолекулярних взаємодій [23]. При розгляді ближньої сольватації іонів вважали, що ключова роль належить Н(D)-зв'язаному розчиннику. Зменшення коефіцієнта самодифузії (D_s) при заміні $H \rightarrow D$ [24] свідчить про зростання структурованості D_2O : ІЕР коефіцієнта самодифузії $D_{sH}/D_{sD} > 1$, в результаті чого збільшується в'язкість $\eta_0^D/\eta_0^H > 1$ [15]. При цьому обидва відношення, що характеризують розчинники, за величиною близькі і при температурі 298,15 К дорівнюють 1,23 [15, 24] та є ІЕР. При підвищенні температури ІЕР зменшуються: D_{sH}/D_{sD} від 1,23 (303,15 К) до 1,00 ($\approx 673,15$ К) [24], η_0^D/η_0^H від 1,283 (283,15 К) до 1,225 (298,15 К) [15].

Про більшу структурованість D_2O свідчить і величина ІЕР коефіцієнта дифузії іонів $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > 1$ (табл. 2), що пояснюється зростанням гальмівної дії досліджених іонів більш структурованим розчинником D_2O . При нагріванні від 283,15 К до 298,15 К ізотопний ефект розчинника D_{iH}^0/D_{iD}^0 зменшується, але для досліджених іонів залишається більше 1 (табл. 2), що є результатом руйнування в першу чергу більш структурованого розчинника. Руйнування більш міцних D-зв'язків створює умови для зростання ближньої сольватації іонів та відбивається на коефіцієнтах дифузії. Їх величина в важкій воді при $T = \text{const}$ досліджених іонів менша, ніж у легкій. Проте деструктуризація H_2O і D_2O може відбуватися і під впливом іонів. Ізотопний ефект розчинника $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > 1$ (табл. 2) і: а) зменшується зі зростанням радіусів в рядах однотипних іонів: $Li^+ - Na^+ - K^+ - Cs^+$; $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$; $ClO_4^- - IO_4^-$ та б) збільшується зі зростанням радіусів в рядах $Me_4N^+ - Et_4N^+ - Pr_4N^+ - Bu_4N^+$; $IO_3^- - BrO_3^- - ClO_3^-$. Безумовно рухомість молекул розчинника залежить не тільки від іонів, а і від міцності Н- та D-зв'язків. Мірою дії іонів на розчинник можна розглядати ІЕР. Цікаво, що ІЕР розраховані з використанням властивостей (η_0 , D_s) розчинників (H_2O , D_2O) та розчинів в них іонів частіше за все за величиною не співпадають. По відхиленню величин ізотопного ефекту розчинника D_{iH}^0/D_{iD}^0 від ІЕР η_0^D/η_0^H в'язкості вивчені іони можна розділити на дві групи (див. табл. 2):

1) іони, у яких переважає ІЕР в'язкості над ізотопним ефектом розчинника коефіцієнта дифузії

іонів $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iH}^0/D_{iD}^0$ (негативно сольватовані іони);

2) іони з перевагою ІЕР коефіцієнта дифузії іонів над ІЕР в'язкості $D_{iH}^0/D_{iD}^0 > \eta_0^D/\eta_0^H$ (позитивно сольватовані).

При сталій температурі ізотопний ефект розчинника $\eta_0^D/\eta_0^H = \text{const}$, а ІЕР D_{iH}^0/D_{iD}^0 є змінна величина, яка для негативно сольватованих іонів менша від η_0^D/η_0^H , а для позитивно сольватованих – навпаки більша, чим відношення в'язкості η_0^D/η_0^H .

Запропонований у [1] параметр \bar{d} , як чутлива кількісна характеристика ближньої гідратації іонів, проявив себе таким же і у D_2O . Заміна $H \rightarrow D$ за результатами нашого дослідження вказує майже на еквівалентність сольватованості іонів у H_2O та D_2O , що зумовлюється близькими параметрами молекул [23]: довжинами зв'язків ($l_{OH} \approx l_{OD}$), валентними кутами ($\angle HOH \approx \angle DOD$), тетраедричністю структури, однаковою електронною будовою. Таким чином, ці молекули мають майже однакові властивості, крім маси [23]. На думку [25], нееквівалентність Н і D зумовлена одночасною дією локальних і дисперсійних сил міжмолекулярної взаємодії, енергія яких по-різному залежить у легкій та важкій воді від температури та тиску. Примітним є той факт, що за величиною відхилення відношення \bar{d}_H/\bar{d}_D від 1 досліджувані іони можна поділити на негативно ($\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$) та позитивно ($\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$) сольватовані. До цього необхідно додати, що у випадку ІЕР D_{iH}^0/D_{iD}^0 , $\lambda_{iH}^0/\lambda_{iD}^0$, V_H/V_D відхилення від 1 становить до 26% при температурі 298,15 К.

Розглядаючи \bar{d}_H/\bar{d}_D як ізотопний ефект розчинника, що характеризує ближню сольватацію досліджених іонів у легкій та важкій воді, цей цікавий і дещо несподіваний факт ($\bar{d}_H/\bar{d}_D \approx 1$) можна пояснити на підставі рівняння (4) закону Стокса–Ейнштейна. Підставивши у відношення \bar{d}_H/\bar{d}_D праву частину рівняння (4), одержимо вираз:

$$\frac{\bar{d}_H}{\bar{d}_D} = \frac{\eta_0^D D_{iD}^0}{\eta_0^H D_{iH}^0}, \quad (8)$$

де індекси Н і D відносяться відповідно до легкої та важкої води. З рівняння (8) витікає, що відношення зворотне відношенню добутку Пісаржевського–Вальдена [15] у D_2O та H_2O . Його можна записати у вигляді добутку співмножників, які характеризують міру внесків ізотопних ефектів в'язкості

важкої та легкої води та коефіцієнта дифузії іонів в них:

$$\frac{\bar{d}_H}{\bar{d}_D} = \left(\frac{\eta_0^D}{\eta_0^H} \right) \left(\frac{D_{iD}^0}{D_{iH}^0} \right). \quad (8a)$$

Згідно з рівнянням (8a) ізотопний ефект ближньої сольватації \bar{d}_H/\bar{d}_D дорівнює добутку обернено пропорційних відношень в'язкості розчинників і коефіцієнтів дифузії іонів в них, тобто добутку зворотних ІЕР в'язкості та коефіцієнта дифузії іонів в них.

Перший множник рівняння (8a) при $T = \text{const}$ є сталою величиною, яка не залежить від природи і властивостей іона, а характеризує розчинники (H_2O і D_2O) на макроскопічному рівні. Множник D_{iD}^0/D_{iH}^0 навпаки залежить від розміру та заряду іона, характеризує і іон, і розчинник. Обидва множники рівняння (8a) змінюються при зміні температури. При цьому відношення η_0^D/η_0^H зі зростання температури зменшується, а D_{iD}^0/D_{iH}^0 – збільшується, що свідчить про протилежний характер впливу цих співмножників на величину відхилення \bar{d}_H/\bar{d}_D від 1. Близьке до 1 і відношення $(\bar{d}_H - r_i) / (\bar{d}_D - r_i)$.

Занижені величини ізотопного ефекту розчинника \bar{d}_H/\bar{d}_D і $(\bar{d}_H - r_i) / (\bar{d}_D - r_i)$ є результатом компенсації І-М та М-М взаємодій, які визначають ближню сольватацію іонів і свідчать про значний вплив розчинника на останню. Повний компенсації М-М та І-М взаємодій в розчинах однозарядних іонів у легкій та важкій воді задовільняє умова $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1$ або зрівноважування складових рівняння 8a: $\eta_0^D/\eta_0^H = D_{iD}^0/D_{iH}^0$, що підтверджується в експерименті (табл. 2): $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1.00$ для іона Me_4N^+ при 298,15 К. У випадку негативно сольватованих іонів $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1,00$ (зв'язки І-М слабкіші, ніж зв'язки М-М) виконується умова $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iD}^0/D_{iH}^0$ (див. табл. 2). Це узгоджується з уявленням Рабіновича [18], згідно з яким D_2O є більш структурованим розчинником, ніж H_2O . Причиною більшої структурованості D_2O є більш міцні D-зв'язки [18], чим H-зв'язки. Зростання структурованості D_2O при заміні $\text{H} \rightarrow \text{D}$ у воді зумовлює підвищення в'язкості у $\eta_0^D/\eta_0^H = 1,225$ рази (при 298,15 К). При перевазі ж іон-молекулярної взаємодії над міжмолекулярною у випадку позитивної сольватації іонів реалізується нерівність $\eta_0^D/\eta_0^H < D_{iD}^0/D_{iH}^0$. Ця умова підтверджується ре-

зультатами для позитивно сольватованих іонів, крім Na^+ та IO_3^- .

5. Висновки

Найбільш важливим результатом дослідження впливу однозарядних іонів на рухомість найближчих молекул легкої та важкої води було встановлення та пояснення низьких значень міри ізотопного ефекту розчинника \bar{d}_H/\bar{d}_D ближньої сольватації. Заміна $\text{H} \rightarrow \text{D}$ вказувала майже на еквівалентність сольватованості іонів у H_2O та D_2O , параметр \bar{d}_H/\bar{d}_D опинився близьким до 1. Максимальне відхилення від 1 при 298,15 К становить 2,5–2,6% для іонів K^+ , Cs^+ (табл. 2) і знаходиться на межі похибки експериментальних даних. Цікаво, що у випадку ізотопних ефектів розчинника дифузії іонів D_{iH}^0/D_{iD}^0 або швидкості трансляційного зміщення іонів V_H/V_D відхилення від 1 становить до 25,0–25,9% (табл. 2). З другого боку, спостерігається чіткий поділ іонів за величиною відхилення від 1 на негативну ($\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$) та позитивну ($\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$) сольватованість (табл. 2), крім іонів Na^+ і IO_3^- . Для пояснення цих дещо несподіваних фактів у рамках закону Стокса-Ейнштейна було одержано рівняння 8a, згідно з яким ізотопний ефект розчинника \bar{d}_H/\bar{d}_D є добутком зворотних ІЕР в'язкості η_0^D/η_0^H і коефіцієнта дифузії іонів D_{iH}^0/D_{iD}^0 .

Враховуючи протилежний характер впливу цих співмножників на ІЕР встановлено, що низькі його значення (деяка нееквівалентність H і D [25]) є результатом компенсації М-М та І-М взаємодій, які визначають ближню сольватацію однозарядних іонів у H_2O та D_2O і свідчать про значний вплив на останню розчинника.

У випадку негативно сольватованих іонів $\bar{d}_H/\bar{d}_D > 1$ переважає міжмолекулярна взаємодія над іон-молекулярною: $\eta_0^D/\eta_0^H > D_{iD}^0/D_{iH}^0$, а для позитивно сольватованих іонів $\bar{d}_H/\bar{d}_D < 1$ навпаки – іон-молекулярна взаємодія над міжмолекулярною: $\eta_0^D/\eta_0^H < D_{iD}^0/D_{iH}^0$.

Повний компенсації М-М та І-М взаємодій відповідає виконання умови $\bar{d}_H/\bar{d}_D = 1$, за якої $\eta_0^D/\eta_0^H = D_{iD}^0/D_{iH}^0$ (табл. 2, катіон Me_4N^+ при 298,15 К). Ці умови підтверджуються в експерименті (табл. 2) та узгоджуються з уявленнями Самойлова [2] та Рабіновича [18] про ближню сольватацію.

Не менш значимі результати були отримані і при дослідженні впливу іонів на ізотопний ефект

розчинника D_{iH}^0/D_{iD}^0 коефіцієнтів дифузії іонів у легкій та важкій воді. Установлено, що величина D_{iH}^0/D_{iD}^0 змінюється не лише при нагріванні, а і під впливом іонів. В силу різних механізмів впливу на розчинник іони суттєво змінюють його структуру, що проявляється в експерименті (табл. 2). Як видно з табл. 2, величина D_{iH}^0/D_{iD}^0 зменшується в рядах однотипно сольвофільно сольватованих іонів: $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$, $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$, $\text{ClO}_4^- - \text{IO}_4^-$, $\text{IO}_3^- - \text{BrO}_3^- - \text{ClO}_3^-$ зі зменшенням узагальненого моменту m_i^{gen} , що характеризує сили електростатичної взаємодії в іон-молекулярних системах. В той самий час у випадку сольвофобно сольватованих іонів відношення D_{iD}^0/D_{iH}^0 збільшується при зменшенні m_i^{gen} в ряді $\text{Me}_4\text{N}^+ - \text{Et}_4\text{N}^+ - \text{Pr}_4\text{N}^+ - \text{Bu}_4\text{N}^+$, що свідчить про неелектростатичний характер утворення сольватних оболонок у цій групі іонів.

1. В.І. Булавін, І.М. В'юнник. Дифузія і мікроскопічні характеристики довжини, часу та швидкості переносу однозарядних іонів у гранично розбавлених водних розчинах. *УФЖ* **62**, 765 (2017).
2. О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, 1957).
3. В.І. Булавін, І.М. В'юнник, В.О. Мінаков. Дифузія і мікроскопічні характеристики довжини, часу і швидкості трансляційного зміщення однозарядних іонів в гранично розбавлених розчинах в формаміді. В: *XI Всеукр. наукової конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2019"* (Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 2019) С. 27–28.
4. V.I. Bulavin, I.M. Vyunnik, V.O. Minakov. The near solvation of singly charged ions in solvents with a spatial network of H-bonds at 298.15 K. *XX Українська конференція з неорганічної хімії* (ЛІРА, 2018) С. 161.
5. Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер. *Современные проблемы химии растворов* (Наука, 1986).
6. В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, А.В. Крамаренко, А.И. Русинов, В.А. Минаков. Ближняя сольватация ионов тетраалкиламмония в этиленгликолі і у воді. *Вісник націон. технічн. ун-ту "ХП" Серія: Хімія, хім. технологія та екологія* № 2, 63 (2019).
7. Y. Marcus. Are ionic Stokes radii of any use? *J. Solut. Chem.* **41**, 2082 (2012).
8. Y. Marcus. *Ions in Solution and Their Solvation* (John Wiley and Sons, 2015).
9. Р. Белл. *Протон в химии* (Мир, 1977).
10. М. Родникова. Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах. *Сб. избр. трудов IV Междунар. конгресса "Слабые и сверхслабые поля и измерения в биологии и медицине"* (2006) С. 100–108.

11. Г.А. Крестов. *Термодинамика ионных процессов в растворах* (Химия, 1984).
12. Ю.В. Ергин, Л.И. Кострова. Магнетохимическое исследование сольватации ионов галоидных солей щелочных металлов в одноатомных спиртах. *ЖСХ* **11**, 762 (1970).
13. О.Я. Самойлов, П.С. Ястремский. Изменение сольватации ионов при переходе от растворов в H_2O к растворам в D_2O . *ЖСХ* **12**, 379 (1971).
14. О.Я. Самойлов. К основам кинетической теории гидрофобной гидратации в разбавленных водных растворах. *ЖФХ* **52**, 1857 (1978).
15. C.G. Swain, D.F. Evans. Conductance of ions in light and heavy water at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 383 (1966).
16. D.F. Evans, R.L. Kay. The conductance behavior of the symmetrical tetraalkylammonium halides in aqueous solution at 25 °C and 10 °C. *J. Phys. Chem.* **70**, 366 (1966).
17. T.L. Broadwater, R.L. Kay. The temperature coefficient of conductance for the alkali metal, halide, tetraalkylammonium, halate, and perhalate ions in D_2O . *J. Solut. Chem.* **4**, 745 (1975).
18. И.Б. Рабинович. *Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей* (Наука, 1968).
19. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Химия, 1991).
20. Y. Tada, M. Ueno, N. Tsuchihashi, K. Shimizu. Pressure and temperature effects on the excess deuteron and proton conductance. *J. Solut. Chem.* **21**, 971 (1992).
21. D.K. Chatterjee, B.K. Seal. Viscosity B-coefficients of sodium salts of some orthosubstituted benzoic acids in relation to hydrogen bonding and electronegativity. *Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **104**, 409 (1992).
22. М.И. Шахпаронов. *Введение в молекулярную теорию растворов* (Гос. изд-во техник.-теорет. лит-ры, 1956).
23. Г.Н. Зацепина. *Физические свойства и структура воды* (Изд-во МГУ, 1998).
24. K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara. A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions. *J. Chem. Phys.* **123**, 164506 (2005).
25. М.И. Шахпаронов. *Введение в современную теорию растворов* (Высшая школа, 1976).

Одержано 09.10.20

V.I. Bulavin, I.N. Vyunnik

COMPENSATION OF ISOTOPE EFFECTS AT THE NEAR SOLVATION OF SINGLY CHARGED IONS IN LIGHT AND HEAVY WATERS

The diffusion coefficients D_i^0 and the microscopic characteristics of the diffusional displacement length \bar{d} , time τ , and velocity V of 18 singly charged ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , and OBz^-) in heavy and light waters at temperatures of 283.15 and 298.15 K have been calculated on the basis of literature data concerning the limiting molar

electric conductivity of those ions. Using the proposed parameter $(\bar{d} - r_i)$, where r_i is the structural radius of an ion, the type of the solvation of those ions is determined: it is positive, if $(\bar{d} - r_i) > 0$, and negative, if $(\bar{d} - r_i) < 0$. The solvent isotope effects (SIEs) – namely, the variations of the ion diffusion coefficient, D_{iH}^0/D_{iD}^0 , the length, \bar{d}_H/\bar{d}_D , time, τ_H/τ_D , and velocity, V_H/V_D , of the translational ion displacement, and the solvent viscosity, η_0^D/η_0^H , as a result of the substitution $H \rightarrow D$ in H_2O – are calculated and analyzed. It is found that, in the case of SIE, the deviation of D_{iH}^0/D_{iD}^0 or V_H/V_D from 1 can be up to 25.0–25.9%, whereas, for the near solvation SIE, the deviation of \bar{d}_H/\bar{d}_D from 1 is an order of magnitude

lower. These facts are explained on the basis of a derived equation, where the SIE \bar{d}_H/\bar{d}_D is the product of the inverse SIEs η_0^D/η_0^H and D_{iD}^0/D_{iH}^0 . The low \bar{d}_H/\bar{d}_D -values are obtained due to the opposite effect of the indicated factors, which points to the compensation of the intermolecular and ion-molecular interactions. Hence, since those interactions govern the near solvation of singly charged ions in H_2O and D_2O , the results obtained testify to a significant solvent effect on this process.

Keywords: solvent isotope effect, singly charged ions, diffusion, electrical conductivity, short-range solvation, negative solvation.