

О. Я. САМОЙЛОВ

ОБ АДДИТИВНОМ ДЕЙСТВИИ ИОНОВ НА ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ

Рассмотрено аддитивное действие ионов на вязкость воды в водных растворах электролитов. Оно в основном состоит в изменении ионами энергии перегруппировки ближних порядков воды. Катионы увеличивают, анионы уменьшают энергию перегруппировки. Для 14 ионов получены соответствующие индивидуальные характеристики. Эти величины, так же как теплоемкости ионов в водных растворах, меняются от иона к иону параллельно энергии гидратации ионов.

Хорошо известна [1] экспоненциальная формула вязкости жидкости

$$\eta_0 = Ae^{u/RT}. \quad (1)$$

Вязкость определяется энергией активации молекул жидкости или энергией, необходимой для перемещения молекулы жидкости от некоторого положения равновесия к соседнему.

Можно написать соответствующее выражение для вязкости водных растворов электролитов. Если предположить, что действие ионов ограничивается ближайшими порядками молекул воды, окружающих ион, то энергия активации молекул воды на моль воды в растворе электролита складывается из энергии активации молекул воды, находящихся в чисто водном окружении u_{aq} , и энергии активации молекул воды из окружения катиона и аниона u_K и u_A . u_{aq} определяется потенциальной энергией молекулы воды в воде, u_K и u_A связаны с взаимной потенциальной энергией ион—вода. Например, для раствора уни-унивалентного электролита, содержащего m молей соли на моль воды, если окружение катиона и аниона состоит, соответственно, из n и p молекул воды, энергия активации на моль воды будет:

$$(1 - nm - pm) u_{aq} + nmu_K + pmu_A.$$

Если бы между ионами отсутствовало взаимодействие, вязкость такого раствора была бы:

$$\eta_s = Ae^{(1-nm-pm)u_{aq} + nmu_K + pmu_A / RT}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) для логарифма относительной вязкости получилось бы:

$$\frac{\ln \eta}{m} = \frac{nu_K - nu_{aq}}{RT} + \frac{pu_A - pu_{aq}}{RT}.$$

Обозначим: $nu_K = \varepsilon_K$, $pu_A = \varepsilon_A$, $nu_{aq} = \varepsilon_{aq}$ и $pu_{aq} = \varepsilon'_{aq}$. ε_K и ε_A , очевидно, можно рассматривать как энергии перегруппировки ближних порядков (окружения) катиона и аниона на г-ион. ε_{aq} и ε'_{aq} представляют

¹ Формула (2) и в принятых предположениях носит приближенный характер, поскольку коэффициент A зависит от структуры воды в растворе. Однако это, по всей вероятности, менее существенно для ионов, обладающих в воде координационным числом 4, т. е. координационным числом самой воды, а как раз такие ионы и рассматриваются в настоящей работе.

² η^2 без индекса обозначается в дальнейшем относительная вязкость.

энергию активации молекул воды, но рассчитанную на число молей воды, составляющее окружения катиона и аниона.

Тогда:

$$\frac{\ln \eta}{m} = \frac{\varepsilon_K - \varepsilon_{aq}}{RT} + \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{aq}}{RT} \quad (3)$$

В действительности влияние ионов на вязкость воды не ограничивается исключительно близкими порядками. Наряду с непосредственным действием поля ионов, которое только незначительно распространяется дальше одного, двух, может быть, в случае многозарядных ионов, трех слоев молекул воды, ионы влияют на структуру более удаленных объемов воды. Кроме того, начиная с известных концентраций, существенную роль приобретает взаимодействие ионов. В связи с этим $\ln \eta/m$ зависит от концентрации раствора [2]. Однако оказалось, что эффекты, обуславливающие зависимость $\ln \eta/m$ от концентрации, малы по сравнению с изменением ионами энергии перегруппировки близких порядков.

Из экспериментальных данных по вязкости водных растворов электролитов при 25° С [3] получены значения $\ln \eta/m$ для различных концентраций. Достаточно взять для ряда электролитов $\ln \eta/m$ при одномольальной концентрации, чтобы увидеть, что эта величина для электролитов приблизительно аддитивно складывается из соответствующих ионных величин [слагаемые правой части формулы (3)]. Для сравнения была произведена экстраполяция на бесконечное разведение близкой к линейной зависимости $\ln \eta/m$ от концентрации, имеющей место в области средних концентраций. Полученные значения $\ln \eta/m$ при бесконечном разведении мало отличаются от значений $\ln \eta/m$ при одномольальной концентрации. Последние приведены в табл. 1.

Таблица 1

$\ln \eta/m$ для электролитов при 25° С ¹

	F ⁻	F-Cl	Cl ⁻	Cl-Br	Br ⁻	Br-J	J ⁻	Cl-NO ₃	NO ₃ ⁻	ClO ₃ ⁻ -NO ₃	ClO ₃ ⁻
H ⁺			3,0	1,3	1,7			1,4	1,6	1,2	2,8
Li-H			4,6						4,0		4,5
Li ⁺			7,4					1,8	5,6	1,7	7,3
Li-Na			2,4						2,3		2,7
Na ⁺			5,0	1,7	3,3	1,7	1,6	1,7	3,3	1,3	4,6
Na-K			5,3		5,0				4,6		
K ⁺	7,2	7,5	-0,3	1,4	-1,7			1,0	-1,3		
K-Rb			0,6								
Rb ⁺			-0,9				-4,6				
Rb-Cs			0,5								
Cs ⁺			-1,4								
Na-NH ₄			5,5		5,2		5,5		4,8		
NH ₄ ⁺			-0,5	1,4	-1,9	2,0	-3,9	1,0	-1,5		
Mg ⁺⁺			(21)					(3)	(18)		

Можно считать, что таблица показывает приблизительную аддитивность величин $\ln \eta/m$. Лучше видна аддитивность на разностях между строками таблицы (разности между катионами).

¹ Под $\ln \eta/m$ в дальнейшем следует понимать значение этой величины при одномольальной концентрации, близкое к значению при бесконечном разведении.

Даже не разделяя величины для электролитов на ионные величины, из таблицы видно, что ионы действуют на вязкость воды по-разному. Например, в ряду хлоридов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ значения $\ln \eta/m$ переходят от сравнительно больших положительных к отрицательным. Таким образом данные таблицы находятся в соответствии с высказанными Берналом и Фаулером [4] представлениями о влиянии ионов на вязкость воды: катионы, обладающие сильным полем, увеличивают вязкость воды (сравнительно большие положительные значения $\ln \eta/m$), анионы уменьшают вязкость воды (отрицательные значения $\ln \eta/m$). Согласно формуле (3) аддитивное действие ионов на вязкость воды состоит в изменении энергии перегруппировки ближних порядков молекул воды, окружающих ионы.

Значения $\ln \eta/m$ в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ изменяются от иона к иону так же, как изменяются энергии гидратации (теплоты растворения ионов) и добавочные энергии координации первой сферы молекул воды вокруг ионов (вычислены и приведены Берналом и Фаулером [4]). Таким образом числовой материал, связанный с вязкостями, удастся сопоставить с энергиями гидратации ионов. Капустинским [5] было показано, что энтропии и теплоемкости ионов в водных растворах линейно зависят от потенциала иона, т. е. заряда, деленного на радиус. В предложенной им теории теплоемкостей ионов энергия гидратации рассматривается как определяющая составную часть теплоемкости. В настоящей работе отмечается связь энергии гидратации ионов с вязкостью водных растворов электролитов.

Разделить величины $\ln \eta/m$ для электролитов на ионные величины можно, положив, как это делается для энергий гидратации, что ионы K^+ и F^- имеют почти одинаковые значения $\ln \eta/m$. Надо сказать, что величина $\ln \eta/m$ для KF одна из менее надежных величин приведенной выше табл. 1, хотя бы потому, что за отсутствием измерений при 25° пришлось воспользоваться пересчетом данных при 18° . Тем не менее полученная таким образом система ионных значений $\ln \eta/m$ представляется наилучшей среди других возможных.

Значения $\ln \eta/m$ для ионов приведены в первой строке табл. 2.

Таблица 2

	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	ClO_3^-	Mg^{++}
$\ln \eta/m$	6,7	11,3	8,5	3,5	3,3	2,6	2,4	3,7	-3,8	-5,3	-7,1	-5,2	-4,0	(29)
$\frac{\ln \eta}{m} RT$ в кг-Кал.	4,0	6,7	5,0	2,1	2,0	1,6	1,4	2,2	-2,2	-3,1	-4,2	-3,1	-2,3	(17)
на г-ион														
Добавочн. энергия координации в кг-Кал. на г-ион		46	33	9,2		4,9	<0	9,7	<0	<0	<0	<0	<0	(204?)
Отнош. добавочн. энергии координации к добавочн. энергии перегруппировки		6,9	6,6	4,4		3,1		4,4						(12)

Для Cs^+ получается положительное значение $\ln \eta/m$, хотя энергия координации первой сферы молекул воды по Берналу и Фаулеру для него отрицательна. Интересно отметить, что значение $\ln \eta/m$ для иона H^+ не больше, чем для Li^+ , а лежит между соответствующими значениями для Na^+ и K^+ (это же видно из табл. 1, данные которой более непосредственны). Но подобное положение иона H^+ и следовало ожидать, так как он присутствует в растворе не в виде голого протона, а в виде иона OH_2^+ .

Во второй строке табл. 2 приведены величины $\frac{\ln \eta}{m} RT$ для ионов, представляющие, очевидно, добавочные энергии перегруппировки ближних порядков молекул воды окружающих ионы, определяемые по вязкостям. Для катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ эти энергии меньше добавочных энергий координации первой сферы молекул воды. Энергии координации, вычисленные Берналом и Фаулером, приведены для сравнения в третьей строке. В четвертой строке приведено отношение добавочных энергий координации к добавочным энергиям перегруппировки. Оно растет с ростом силы поля катионов, т. е. добавочная энергия перегруппировки составляет с ростом силы поля катиона все меньшую часть добавочной энергии координации первой сферы молекул воды. Это может быть объяснено только постепенным вовлечением по мере увеличения силы поля иона в явление вязкости следующих за первым (второго или третьего) слоев молекул воды, окружающих ион.

Для того чтобы в каждом случае определить, в какой мере какой слой участвует в перегруппировках, надо знать, как спадает с номером слоя его добавочная потенциальная энергия, связанная с действием поля иона. Если принять, что эта добавочная энергия спадает с номером слоя быстро (например, вся заключена в первом и во втором слое и во втором слое мала по сравнению с первым), то следует думать, что даже у сильно гидратирующихся однозарядных ионов, таких как Li^+ , ближайший слой молекул воды принимает значительное участие в перегруппировках.

Выводы

1. Вязкость воды изменяется в водных растворах электролитов главным образом в результате непосредственного действия поля ионов, не распространяющегося дальше ближних порядков (в первую очередь имеются в виду однозарядные ионы).

2. Это действие аддитивно и состоит в изменении ионами энергии перегруппировки ближних порядков молекул воды, окружающих ионы. Катионы увеличивают, анионы уменьшают энергию перегруппировки (соответственно увеличивают и уменьшают вязкость воды). Получены индивидуальные характеристики вязкости для 14 ионов.

3. Как и теплоемкости в развитой Капустинским теории теплоемкостей ионов в водных растворах, действие ионов на вязкость воды оказывается непосредственно связанным с гидратируемостью ионов. Изменение от иона к иону величины $\ln \eta/m$ в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ повторяет изменения в этом ряду энергий гидратации ионов.

В заключение выражаю благодарность моему руководителю чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за ценные указания.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4. X. 1944

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frenkel. Z. Phys., 35, 664 (1926); E. N. da C. Andrade. Nature, 125, 309 (1930); A. G. Ward. Trans. Farad. Soc., 33, 88. (1936); М. П. Воларович. Сборник «Вязкость жидкостей и коллоидных растворов», II, АН СССР, стр. 18 (1944).
2. Э. Гатчек. Вязкости жидкостей, изд. 2-е, стр. 145—146 (1935).
3. Справочник физ., хим. и технол. величин, т. X.
4. J. D. Bernal & R. H. Fowler. J. Chem. Phys., 1, 515 (1933); русск., УФН, XIV, 5, 586 (1934).
5. A. Kapustinsky. Acta Physicochimica URSS, 14, 503 (1941); 17, 152 (1942).

ON ADDITIVE EFFECT OF IONS UPON THE VISCOSITY OF WATER

By O. Ja. SAMOJLOV

Summary

1. The viscosity of water is mainly altered in aqueous solutions of electrolytes due to direct effect of the field of ions which does not expand further than the nearest few layers (firstly the univalent ions have been born in mind).

2. This effect is additive and consists in alteration by ions of the energy of rearrangement of the nearest layers of water. Cations increase and anions decrease the energy of rearrangement (increase or decrease the viscosity of water, respectively). The individual characteristics of the viscosity of 14 ions have been obtained.

3. The effect of ions upon the viscosity of water just the same as the heat capacities in the theory of heat capacities of ions in aqueous solutions, given by Kapustinski, is found to be directly related with the hydratability of ions. The alteration from ion to ion of the value $\ln \eta/m$ in the series Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ reproduces the alteration of the energies of hydration of ions in the same series.

Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences of the USSR
