ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 5

ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЛИЖАЙШИХ ЧАСТИЦ

О. Я. Самойлов

Гидратация ионов, от которой во многом зависят свойства водных растворов электролитов, представляет собой суммарный эффект взаимодействия ионов с водой раствора в целом. Однако весь эффект можно разделить на две части: ближнюю гидратацию, связанную со взаимодействием иона с молекулами воды, составляющими его непосредственное окружение в растворе, и дальнюю гидратацию, связанную со взаимодействием с остальными молекулами воды. Что касается дальней гидратации, то она состоит главным образом в поляризации (под действием поля иона) воды, не включенной в ближнюю гидратацию. При изучении ближней гидратации было показано [1], что в общем случае она представляет собой не связывание ионом ближайших молекул воды раствора, а действие иона на трансляционное движение этих молекул. Частота обмена ближайших к ионам молекул воды отличается от частоты обмена ближайших молекул в воде. Вблизи ряда ионов обмен затруднен. Вместе с тем вблизи некоторых ионов он происходит чаще, чем в чистой воде. Такие ионы увеличивают подвижность ближайших к ним молекул воды. Это явление было названо отрицательной гидратацией. Из катионов щелочных металлов отрицательная гидратация свойственна K^+, Rb^+ и Cs^+.

При исследовании структур разбавленных водных растворов электролитов оказалось, что координационные числа многих одноатомных ионов в растворе (средние числа молекул воды, составляющих в растворе непосредственное окружение ионов) близки к четырем, т. е. к координационному числу молекул в воде. Оказалось, что в ряде случаев структура разбавленных водных растворов электролитов определяется условием наименьшего возможного искажения структуры воды при образовании раствора [2].

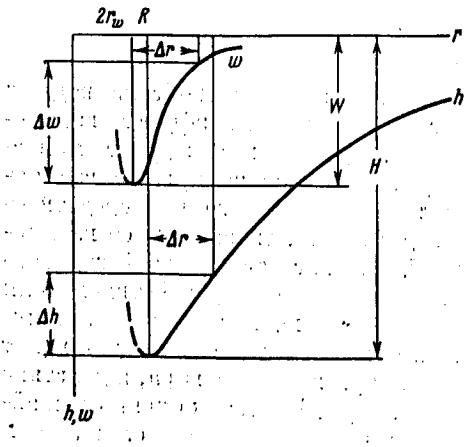
Между тем, как известно, энергия взаимодействия молекул воды составляет 5—6 *ккал* на связь (на моль), тогда как энергии взаимодействия иона с молекулой воды составляют десятки *ккал/моль*. Во всяком случае энергия взаимодействия ионов с молекулами воды (энергии ион-дипольного взаимодействия) много больше энергии взаимодействия молекул воды (энергия взаимодействия диполей, а также энергия водородной связи между молекулами).

Возникает вопрос, как же могут иметь место близкие к четырем координационные числа, найденные для многих одноатомных ионов в разбавленных водных растворах, а также явление отрицательной гидратации? Казалось бы, что число молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворе, должно, во всяком случае, в какой-то мере, лимитироваться размером иона, и вместе с тем подвижность ближайших к ионам молекул воды всегда должна быть меньше подвижности молекул в воде. Последнее обстоятельство специально подчеркивается в книге Герни [3].

Для того чтобы ответить на поставленный вопрос, следует рассмотреть характер зависимости энергии взаимодействия частиц раствора от расстояния между ними. Излагаемые ниже соображения касаются главным образом катионов щелочных и отчасти щелочно-земельных металлов и их

взаимодействия с водой, представляющего собой в основном электростатическое взаимодействие иона с молекулами воды, каждая из которых имеет два полюса положительных и два полюса отрицательных зарядов. Однако и в случае анионов, хотя характер их взаимодействия с молекулами воды, вообще говоря, иной, чем в случае катионов, электростатическая составляющая играет безусловно определенную роль (просто поскольку существует заряд иона).

На рисунке по оси абсцисс отложены расстояния r между частицами раствора, по оси ординат — энергия взаимодействия частиц. Величины h относятся к взаимодействию иона с молекулой воды, величины w —к взаимодействию двух молекул воды. Особое значение имеет то бесспорное обстоятельство, что энергия взаимодействия иона с молекулой воды убывает с увеличением расстояния между частицами медленнее, чем убывает энергия взаимодействия двух молекул воды. Справедливость этого обстоятельства для случая катионов очевидна, но и для случая анионов оно справедливо в связи с наличием и в этом случае электростатической составляющей взаимодействия.



Соотношение величин H, W, Δh и Δw

Величины H и W (полные энергии взаимодействия) представляют собой энергии, необходимые для удаления ближайших частиц раствора (расстояние R или $2r_w$) на бесконечно большие расстояния. В частности, H — это энергия, необходимая для удаления ближайшей к иону молекулы воды на бесконечно большое расстояние от иона. Величины H соответствуют энергиям гидратации ионов. H значительно больше W. Однако для того, чтобы молекула воды вышла из ближайшего окружения иона, она должна обладать энергией, необходимой для удаления от иона всего лишь на расстояние до вершины потенциального барьера, разделяющего ближайшее к иону положение равновесия от соседнего положения равновесия, не являющегося ближайшим к иону. Это расстояние (Δr) примерно равно соответствующему расстоянию для воды и составляет около 0,8 Å Для того чтобы оказался возможным обмен ближайших частиц раствора, расстояние между ними должно увеличиться на Δr. Необходимые для этого энергии представлены на рисунке величинами Δh и Δw. Из рисунка видно, что в связи со сравнительно быстрым спадением энергии взаимодействия двух молекул воды с увеличением расстояния между ними величина Δw больше величины Δh, хотя $H \gg W$.

Случай $\Delta h < \Delta w$ как раз и соответствует отрицательной гидратации. Величина Δh зависит от радиуса иона — убывает при его увеличении. При некотором значении радиуса имеет место равенство $\Delta h = \Delta w$, т. е. наблюдается переход из области $\Delta h > \Delta w$ в область $\Delta h < \Delta w$. Это значение радиуса иона определяет границу между ионами с положительной и отрицательной гидратацией. Был проведен расчет электростатической энергии взаимодействия катионов с молекулами воды, для которых была принята модель Бьеррума — тетраэдрическое распределение зарядов, составляющих $\pm 0{,}171\, e$ (e — заряд электрона) [4]. В соответствии с найденными значениями Δh граница между ионами с положительной и отрицательной гидратацией определяется значением $r \approx 1{,}2$ Å. Для соотношения величин H, W, Δh и Δw в растворе имеют, понятно, весьма большое значение структура раствора и энергетический эффект нарушения ионами структуры воды.

Таким образом, отрицательная гидратация может иметь место, несмотря на то, что полная энергия взаимодействия иона с молекулой воды больше энергии взаимодействия молекул воды между собой: частота обмена определяется не полными энергиями взаимодействия, а только изменением энергии на малых расстояниях вблизи частицы.

Изменение координационного числа иона в растворе (так же как и частота обмена ближайших молекул воды) связано не с удалением молекул воды на бесконечно большое расстояние от иона или с появлением молекул из бесконечности, а с перегруппировкой молекул воды, находящихся от иона на небольших расстояниях. Поэтому изложенные соображения делают понятными и несколько неожиданные результаты, которые были получены при исследовании структуры разбавленных водных растворов электролитов.

Оказывается, что для многих свойств растворов важны не столько взаимодействия между частицами, распространяющиеся на сравнительно большие расстояния, сколько взаимодействия, пусть слабые, но быстро убывающие с расстоянием. Именно с этим обстоятельством связана определяющая роль структуры воды для структуры разбавленных водных растворов электролитов.

Суммарный эффект гидратации определяет такие свойства раствора которые связаны с изменением фазового состояния (например, такие свойства, как теплоты растворения или испарения). Так называемые кинетические свойства растворов и, прежде всего, диффузия связаны почти исключительно с ближней гидратацией. Дело в том, что эти свойства зависят главным образом от перегруппировок ближайших частиц раствора. Дальние же взаимодействия весьма мало сказываются на таких перегруппировках: эти взаимодействия осуществляются практически одинаково, каким бы способом ни были расположены ближайшие частицы. Остальные случаи являются промежуточными, т. е. свойство зависит как от ближней, так и, в той или иной мере, от дальней гидратации.

Изложенные соображения важны в связи с изучением комплексообразования в растворах. В самом деле, существование в растворе устойчивых комплексов связано с возможностью образования в растворе групп, для которых велики энергии активации обмена их частиц на такие же частицы, не входящие в группу. На основании изложенного ясно, что большая величина энергии активации обмена обусловлена не полными энергиями взаимодействия частиц, а резким убыванием энергии взаимодействия с ростом расстояния между частицами, следовательно, главным образом ковалентным характером связи.

По мере увеличения ионности связи энергия активации обмена уменьшается, так как она составляет все меньшую часть полной энергии взаимодействия. Большие скорости протекания ионных реакций в растворах связаны не с тем, что энергии взаимодействия ионов малы (эти энергии весьма велики), а с тем, что энергия медленно убывает с расстоянием, и соответственно мала энергия активации обмена. При этом общее изменение энергии, сопровождающее ионную реакцию в растворе, может быть велико — больше, чем для реакции, протекающей сравнительно медленно. Поскольку скорости протекания обмена зависят от энергии активации экспоненциально, могут наблюдаться весьма большие изменения скорости, не связанные со значениями полных энергий взаимодействия. Вероятно, изложенные соображения представляют также интерес в связи с вопросом о механизме открытого И. И. Черняевым явления трансвлияния в комплексных соединениях.

Выводы

Частота обмена ближайших к ионам молекул воды в растворе определяется не полными энергиями взаимодействия ионов с молекулами воды, а изменением этих энергий на малых расстояниях вблизи иона. Чем мед-

ленное энергия взаимодействия убывает с расстоянием, тем больше частота обмена. Именно с этим связано явление отрицательной гидратации и определяющее значение структуры воды для структуры разбавленных водных растворов ряда электролитов.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
21.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 242, 1953; Ж. физ. химии, 29, 1582, 1955.
2. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 398, 627, 1952; Ж. неорг. химии, 1, 1202, 1956.
3. R. W. Gurney, Ionic Processes in Solution, 1953, стр. 58, 59.
4. О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 31, 537, 1957.

THE SIGNIFICANCE OF THE NEAREST PARTICLE INTERACTION FOR THE PROPERTIES OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

O. Ya. Samoilov (Moscow)

Summary

The exchange frequency of the water molecules nearest the ions in a solution is determined by the changes in interaction energies for small distances near the ions rather than by the total interaction energies. The slower the interaction energy diminishes with the distance the greater the frequency of exchange. It is with this fact that are associated the phenomenon of negative hydration and the governing part played by the structure of water in the structure of dilute solutions of a number of electrolytes.
