

УДК 541.135

БЛИЖНЯЯ ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ**В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник, А. Е. Сависько**

Проведен расчет коэффициента аттракционного трения (КАТ, ξ_{am}) протона (H_3O^+ , H_5O_2^+), Cl^- и Br^- -ионов в воде при температурах от 273,15 до 473,15 К и давлениях от 1 до 8000 кг/см² с использованием экспериментальных литературных данных по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) указанных выше ионов. На основании полученных данных установлена отрицательная гидратация протона при изученных температурах и давлениях. Для Cl^- и Br^- -ионов наблюдается переход от отрицательной к положительной гидратации, установлены области температур и давлений, соответствующих этому переходу. Показано, что отрицательная сольватируемость ионов связана с преобладающим влиянием короткодействующих межмолекулярных взаимодействий по сравнению с ион-молекулярными. Предложенная схема предполагаемого механизма прототропного переноса протона включает гидрионный перенос и структурную диффузию катиона Цунделя по объему «свободного растворителя»

Ключевые слова: вода, протон, галогеноводороды, отрицательная гидратация, коэффициент аттракционного трения, давление, температура, пересольватация протона, механизм переноса протона.

Ранее [1] при исследовании ближней сольватации протона в н-спиртах и воде при температурах 278,15 – 328,15 К была установлена отрицательная сольватация простейшего сольвата протона H_3O^+ . Показано, что с ростом температуры падает отрицательная сольватация (растет КАТ $\zeta_{ат}$). Падение отрицательной сольватации коррелирует с ростом подвижности протона. Высказано мнение, что одной из основных причин аномально высокой подвижности протона в протолитических растворителях является отрицательная сольватация. При этом ключевая роль принадлежит собственным внутренним особенностям катиона Цунделя H_5O_2^+ , имеющего слабо асимметричную Н-связь.

Подвижность и сольватация – два взаимосвязанных процесса, в значительной степени, зависящих от молекулярной структуры растворителя. Исследованию структуры воды и водных растворов кислот, в частности, переносу протона в них посвящено огромное число работ [2 – 15], в которых представлены различные модели и механизмы переноса протона. В результате достигнуты значительные успехи. Вместе с тем, сопоставление их с экспериментом [4,16] указывает на несоответствия и противоречия. Предлагаемые теории не дают удовлетворительного объяснения экспериментальных данных. В рамках этих теорий невозможно объяснить рост предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) протона с ростом температуры (Т) и давления (Р) [17].

Безусловно, сольватация ионов играет определяющую роль в переносе протона. На это обращается внимание во многих работах [4, 9, 18], посвященных переносу протона. При учете сольватации в большинстве работ используют термодинамический подход, основанный на преимущественной роли взаимодействия ион-молекула. Учитывая специфичность и уникальность поведения протона, для описания его сольватации логично использовать кинетический подход Самойлова [19], в котором учитывается преимущественно взаимодействие молекула – молекула (М – М). Согласно [19], первичная сольватация определяется только обменом молекулами растворителя вблизи иона I – М на молекулы в объеме М – М. Обмен молекулами зависит не от полной энергии связывания, а от её изменения на очень коротких расстояниях от иона.

В качестве количественной структурочувствительной характеристики динамики молекул растворителя вблизи иона обосновано [1, 20] использование КАТ. Вопрос о выборе конкретного сольвата протона является неоднозначным и дискуссионным, поскольку в результате его первичной сольватации образуется два сольвата: ион гидрония (H_3O^+) и катион Цунделя (H_5O_2^+). Традиционно в физической химии в качестве простейшего базового сольвата используется катион H_3O^+ . По мнению [21], простейшим устойчивым сольватом является дисольват H_5O_2^+ , а H_3O^+ образуется только тогда, когда на каждый кислотный протон приходится не более

одной молекулы воды. Нам представляется, что оба продукта первичной гидратации являются из-за наличия положительного заряда и специфики протона реакционно-способными и кинетически не стабильными частицами, имеющими малое время жизни. Оценки времени жизни иона H_3O^+ [22] показывают, что оно очень мало. Можно полагать, что катион $H_5O_2^+$ более устойчив. Однако, нельзя согласиться с тем, что катион $H_5O_2^+$ является прочным химическим соединением [21]. Корнышев с соавторами [10] отмечая, что ион H_3O^+ не единственное и не самое устойчивое состояние избыточного протона, рассматривают оба состояния. Как известно, устойчивость систем такого типа в значительной степени зависит от параметров состояния (P, T, концентрация (C)). Нам представляется, что между указанными сольватами устанавливается динамическое равновесие (1)



состояние которого определяется P, T, C.

В связи с этим в данной работе проведены расчеты КАТ в предположении, что образуются только ионы H_3O^+ или $H_5O_2^+$.

Расчёт $\zeta_{ат}$ для ионов H_3O^+ , $H_5O_2^+$, Cl^- , Br^- производили по методике [1, 20] по уравнению (2):

$$\zeta_{ам} = \frac{|z|eF}{\lambda_i^0} - 4\pi r_i \eta_0, \quad (2)$$

где r_i – радиус иона; λ_i^0 – ПМЭП иона; η_0 – динамическая вязкость растворителя; ze – заряд иона; F – число Фарадея. Для расчета $\zeta_{ат}$ использовали экспериментальные данные [17, 23, 24] по ПМЭП HCl и ионов Cl^- и Br^- в воде в широком диапазоне температур (273,15 – 473,15 К) и давлений (1 – 8000 кг/см², где 1 кг/см² соответствует давлению насыщенного пара). При расчете величин $\zeta_{ат}$ были использованы для Cl^- и Br^- -ионов кристаллографические радиусы по Гольдшмидту, а в случае сольватов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ их радиусы соответственно приравнивали радиусу одной и двух молекул воды. Радиус молекулы воды находили из данных по плотности воды. Данные по плотности и вязкости воды в широком интервале температур и давлений взяты из работ [17, 23, 24].

Вопрос о структурных радиусах ряда ионов является до настоящего времени дискуссионным, в частности и для иона H_3O^+ . Практика показывает, что в большинстве работ, посвященных переносу протона в водных растворах, в качестве радиуса иона H_3O^+ принимается радиус молекулы воды [10, 23], что объясняется тем, что они заметно не отличаются по размеру. С целью снять эти сомнения нами были проведены расчеты КАТ для иона H_3O^+ с радиусом в два раза меньшим, чем использованный нами радиус молекулы воды при температурах 273,15 – 473,15 К и давлениях 1 – 8000 кг/см². В качестве примера на рис. 1 приведена политерма $\zeta_{ам}$ (кривая 1), а на рис. 2 – полибара $\zeta_{ам}$ (кривая 1) со значением радиуса иона H_3O^+ в два раза меньше, чем рассчитанный из данных по плотности воды. Как видно из рис. 1 и 2, уменьшение радиуса в 2 раза повлияло лишь на абсолютные значения КАТ, при этом его величины остались отрицательными, а характер зависимости политермы не изменился.

Результаты расчета $\zeta_{ат}$ для ионов H_3O^+ , $H_5O_2^+$, Cl^- , Br^- в воде при температурах 273,15 – 473,15 К и давлениях 1 – 8000 кг/см² представлены в табл. 1,2 и на рис. 1-3.

Обсуждение результатов

Из анализа результатов расчета КАТ указанных ионов в воде в широком интервале температур и давлений установили следующие закономерности:

– величины $\zeta_{ат}$ катионов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ в исследованном интервале температур и давлений имеют отрицательный знак, а для Cl^- и Br^- -ионов – знакопеременны. Отрицательное значение $\zeta_{ат}$ [1, 20] соответствует отрицательной гидратации, а положительное – положительной;

– с ростом температуры КАТ (рис. 1), оставаясь для ионов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ отрицательным, увеличивается. Для Cl^- и Br^- -ионов имеет место переход от отрицательной гидратации к положительной (табл. 2). Этот переход зависит не только от свойств иона, но и от температуры и давления. Найденные температуры перехода ($T_{пер}$, К) и давления перехода ($P_{пер}$, атм) от отрица-

тельной сольватации к положительной зависят, соответственно, от давления и температуры и описываются полиномами второй степени:

$$T_{\text{пер}} = a_0 + a_1 \cdot P + a_2 \cdot P^2 \quad (3)$$

$$P_{\text{пер}} = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 \quad (4)$$

В табл. 3 приведены коэффициенты регрессии (3) для определения температуры перехода ($T_{\text{пер}}$) и (4) для определения давления перехода ($P_{\text{пер}}$) от отрицательной к положительной гидратации Cl^- и Br^- -ионов и коэффициент корреляции R^2 регрессий (3) и (4);

– с ростом давления $\zeta_{\text{ат}}$ для ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ (рис. 2, 3) в общем, уменьшается, т.е. становится более отрицательным. Физически последнее соответствует усилению под влиянием протона трансляционного движения молекул растворителя, находящихся в его первичной сольватной оболочке, что приводит к усилению отрицательной гидратируемости. Однако, в интервале давлений от 1 до 1000 кг/см² при температуре ~ 298.15 К барический коэффициент аттракцион-

ного трения $\left(\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P}\right)$ претерпевает инверсию (рис. 2, 3, нижняя кривая). Из-за отсутствия данных по λ_i^0 (МН⁺) в интервале температур 298,15 – 323,15 К и давлений 1000 – 2000 кг/см² нельзя более точно определить значения параметров состояния, при которых происходит инверсия

знака $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P}$. Ранее [23] при исследовании полибар $\lambda_i^0 - P$ для иона K^+ и $\eta_0 - P$ для воды было установлено наличие в области температур 313.15 – 323.15 К экстремумов, что связывалось авторами с аномальными свойствами воды, обусловленными Н-связями. Одинаковый знак

температурного и барического коэффициентов КАТ $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P} > 0, \frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$, свидетельствующий о деструктурирующем влиянии температуры и давления на структуру воды, наблюдается только в диапазоне $P \leq 1000$ кг/см² и $T \leq 298.15$ К. Существующее в литературе мнение [25, 26] о том, что давление действует в одном направлении с температурой справедливо для водных растворов только в узком диапазоне температур и давлений. При более высоких параметрах состояния температура и давление оказывают противоположное влияние на ближнюю гидратацию ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ .

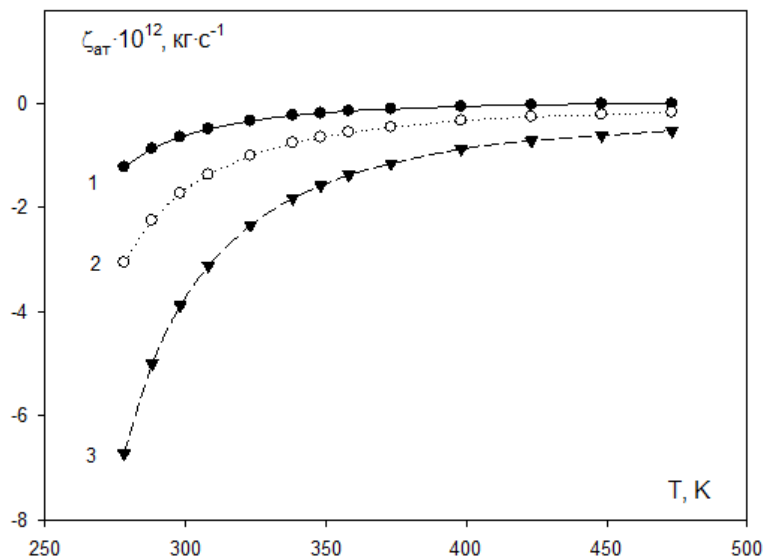


Рисунок 1. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры при давлении насыщенного пара для ионов H_3O^+ ($1 - r(\text{H}_3\text{O}^+) = 1/2 r(\text{H}_2\text{O})$; $2 - r(\text{H}_3\text{O}^+) = r(\text{H}_2\text{O})$) и H_5O_2^+ ($3 - r(\text{H}_5\text{O}_2^+) = 2r(\text{H}_2\text{O})$).

Таблица 1. Значения коэффициента аттракционного трения (ζ_{am} , кг·с⁻¹) для H₃O⁺ и H₅O₂⁺-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см²)

Т, К	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, кг·с ⁻¹																	
	1 кг/см ²		1000 кг/см ²		2000 кг/см ²		3000 кг/см ²		4000 кг/см ²		5000 кг/см ²		6000 кг/см ²		7000 кг/см ²		8000 кг/см ²	
	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺
298.15	-1.71	-3.87	-1.68	-3.78	-1.77	-3.94	-1.88	-4.16	-2.03	-4.46	-2.21	-4.81	-2.42	-5.24	-2.66	-5.71	-2.92	-6.25
323.15	-0.99	-2.32	-1.04	-2.40	-1.10	-2.52	-1.18	-2.67	-1.27	-2.85	-1.37	-3.05	-1.49	-3.29	-1.62	-3.54	-1.77	-3.84
348.15	-0.65	-1.57	-0.70	-1.67	-0.76	-1.78	-0.81	-1.89	-0.89	-2.04	-0.96	-2.18	-1.04	-2.33	-1.13	-2.52	-1.23	-2.72
373.15	-0.45	-1.15	-0.49	-1.22	-0.55	-1.33	-0.60	-1.43	-0.65	-1.54	-0.71	-1.65	-0.77	-1.77	-0.83	-1.89	-0.90	-2.03
398.15	-0.33	-0.89	-0.38	-0.97	-0.43	-1.07	-0.47	-1.15	-0.51	-1.23	-0.56	-1.33	-0.61	-1.43	-0.66	-1.54	-0.72	-1.66
423.15	-0.25	-0.71	-0.29	-0.79	-0.34	-0.87	-0.38	-0.96	-0.42	-1.03	-0.46	-1.12	-0.51	-1.22	-0.55	-1.30	-0.60	-1.40

Таблица 2. Значения коэффициента аттракционного трения (ζ_{am} , кг·с⁻¹) для Cl⁻ и Br⁻-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см²)

Р, кг/см ²	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, кг·с ⁻¹											
	298.15 К		323.15		348.15 К		373.15 К		398.15 К		423.15 К	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
1	-0.010	-0.21	0.077	-0.052	0.094	0.009	0.096	0.037	0.095	0.052	0.092	0.059
1000	-0.028	-0.24	0.046	-0.085	0.068	-0.019	0.075	0.014	0.075	0.030	0.074	0.039
2000	-0.074	-0.29	0.014	-0.12	0.036	-0.055	0.056	-0.010	0.057	0.009	0.057	0.021
3000	-0.13	-0.35	-0.017	-0.16	0.022	-0.073	0.035	-0.034	0.040	-0.010	0.041	0.003
4000	-0.19	-0.43	-0.056	-0.21	-0.008	-0.11	0.013	-0.060	0.023	-0.029	0.025	-0.015
5000	-0.26	-0.51	-0.097	-0.25	-0.036	-0.14	-0.009	-0.084	0.003	-0.051	0.009	-0.033
6000	-0.35	-0.61	-0.14	-0.31	-0.067	-0.18	-0.033	-0.11	-0.016	-0.073	-0.008	-0.052
7000	-0.44	-0.73	-0.20	-0.37	-0.11	-0.22	-0.058	-0.134	-0.036	-0.096	-0.026	-0.072
8000	-0.56	-0.86	-0.26	-0.44	-0.15	-0.27	-0.085	-0.17	-0.060	-0.12	-0.045	-0.094

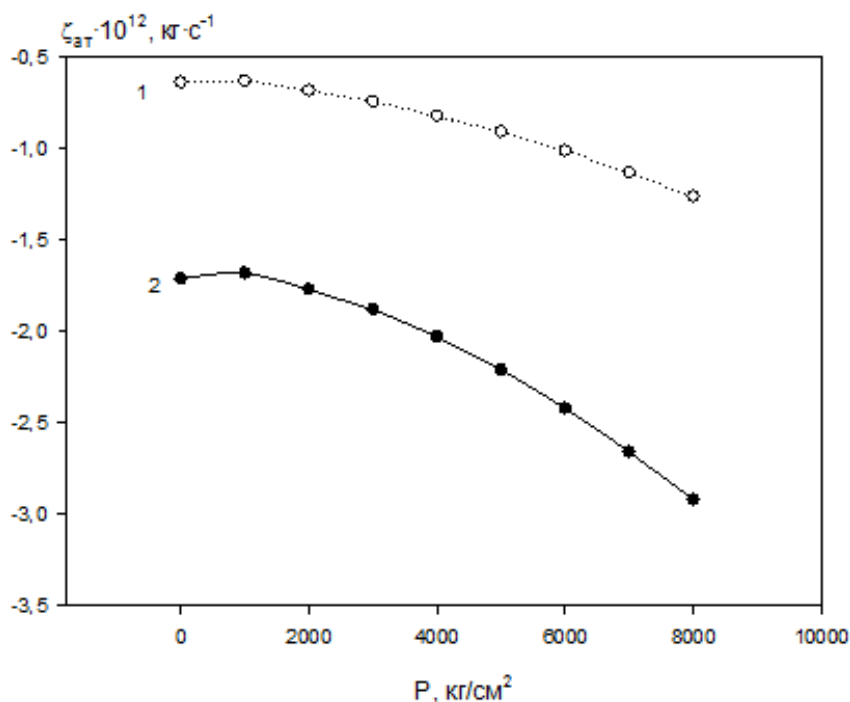


Рисунок 2. Зависимость $\xi_{ат}$ иона H_3O^+ от давления при температуре 298.15 К:
 1 – $r(H_3O^+) = 1/2 r(H_2O)$; 2 – $r(H_3O^+) = r(H_2O)$

Таблица 3. Коэффициенты регрессии (3) для определения температуры перехода ($T_{пер.}$, К) и (4) для определения давления перехода ($P_{пер.}$, К) от отрицательной к положительной гидратации для Cl^- и Br^- ионов и коэффициент корреляции (R^2) регрессий (3) и (4)

Ион	$T_{пер.}$, К				$P_{пер.}$, кг/см ²			
	a_0	a_1	a_2	R^2	b_0	b_1	b_2	R^2
Cl^-	299,9	$2,686 \cdot 10^{-3}$	$2,996 \cdot 10^{-6}$	0,9994	-38121,4	199,2	-0,2272	0,9997
Br^-	344,5	0,0150	$2,996 \cdot 10^{-6}$	0,9998	-45321,2	207,7	-0,2200	0,9999

Таким образом, полученные нами некоторые результаты и установленные факты подтверждают литературные данные [23, 25, 26, 30], а в ряде случаев их уточняют (при $T > 298$ К и $P > 1000$ кг/см² температура и давление оказывают противоположное влияние на ближнюю сольватацию).

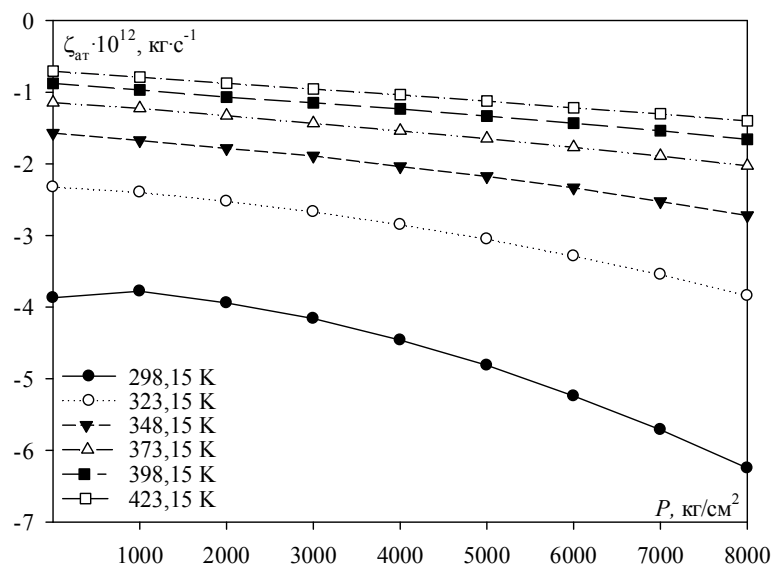


Рисунок 3. Зависимость $\xi_{ат}$ иона $H_3O_2^+$ от давления при различных температурах

Уменьшение КАТ с ростом давления для H_3O^+ и H_5O_2^+ является, вероятно, результатом уплотнения структуры растворителя. Ближняя сольватация в предельно разбавленном растворе обусловлена короткодействующими ион-молекулярными (ИМ) и межмолекулярными (ММ) взаимодействиями [19]. Рассматривая $\zeta_{\text{ат}}$ в качестве количественной характеристики кинетической устойчивости ионного сольвата, представим его в виде двух составляющих:

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}, \quad (5)$$

где $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ – составляющая КАТ, связанная с взаимодействием молекулы растворителя, удаленной из сольватной оболочки иона, с молекулой в объеме растворителя; $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ – составляющая КАТ, связанная с выходом молекулы растворителя из сольватной оболочки иона.

Составляющую КАТ $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ рассчитывали по уравнению (6):

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{\Delta G_{\text{ММ}}^*}{D^* N_A}, \quad (6)$$

где D^* – коэффициент самодиффузии молекул растворителя [27], $\Delta G_{\text{ММ}}^*$ – составляющая изменения энергии Гиббса короткодействующего взаимодействия молекул растворителя, которые находились вблизи иона, со своими соседями, при удалении первых на некоторое расстояние от иона. Величину $\Delta G_{\text{ММ}}^*$ рассчитывали по методике [28] с использованием теории диэлектриков Кирквуда-Онзагера –Фрелиха, развитой Винкельманом [29]. Расчет составляющих производили для иона H_3O^+ при давлении насыщенного пара и при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ при $T = 273,15 - 473,15 \text{ К}$. На рис. 4 представлены величины $\zeta_{\text{ат}}$ и его составляющие для иона H_3O^+ в воде при давлении насыщенного пара ($P = 1 \text{ кг/см}^2$) (рис. 4а), при давлении 1000 кг/см^2 (рис. 4б) при температурах $273,15 - 473,15 \text{ К}$. Из-за отсутствия необходимых для расчета данных при более высоких давлениях, аналогичные расчеты не производили.

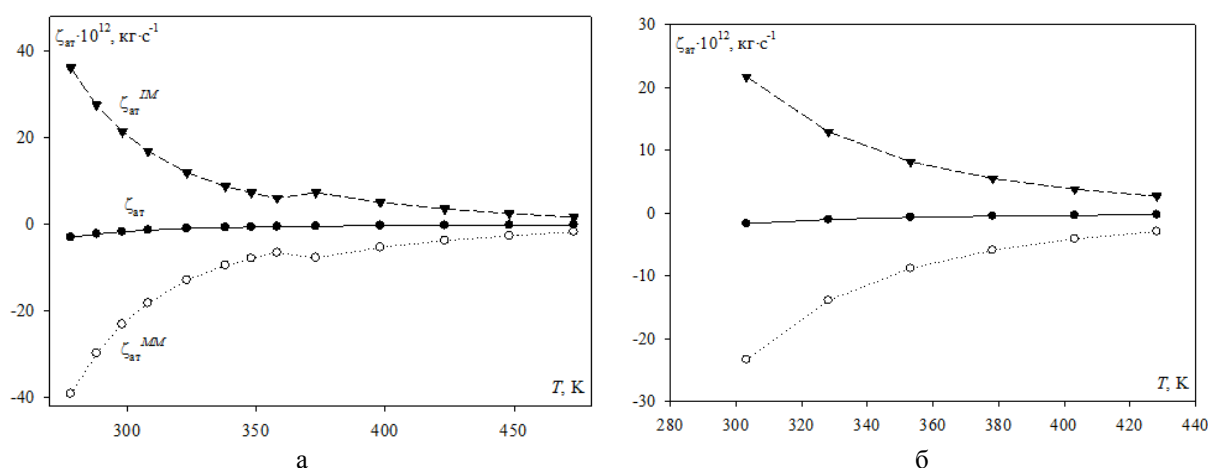


Рисунок 4. Зависимость коэффициента аттракционного трения ($\zeta_{\text{ат}}$) иона H_3O^+ и его составляющих ($\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ и $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$) от температуры при: а) давлении насыщенного пара; б) при 1000 кг/см^2

Из анализа данных по влиянию различных факторов на составляющие $\zeta_{\text{ат}}$ установлены следующие закономерности.

1. Составляющие КАТ для иона H_3O^+ при указанных параметрах состояния имеют противоположные знаки: $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} < 0$, $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > 0$. Общий знак $\zeta_{\text{ат}}$, определяемый уравнением (5), связанный со структурным изменением растворителя, зависит от преобладающего влияния одной из составляющих.

2. С ростом температуры $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ увеличивается, а $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ уменьшается (рис. 4).

3. Для Cl^- и Br^- -ионов в воде имеет место переход от отрицательной к положительной гидратации, что соответствует равенству $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$.

В случае положительной сольватируемости иона для выхода из его первичной оболочки молекуле воды необходимо преодолеть потенциальный барьер, величина которого больше, чем аналогичная в чистом растворителе. В величинах коэффициента аттракционного трения :

$$\zeta_{\text{ат}} > 0 \text{ при } \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} < 0; \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > |\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}|; \zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > 0.$$

При отрицательной сольватируемости иона ($\zeta_{ат} < 0$), потенциальный барьер, связанный с выходом молекулы воды из первичной гидратной оболочки, меньше, чем в чистом растворителе. Следовательно: $\zeta_{ат} < 0$ при $\zeta_{ат}^{MM} < 0$; $\zeta_{ат}^{IM} < |\zeta_{ат}^{MM}|$;

$\zeta_{ат} = \zeta_{ат}^{MM} + \zeta_{ат}^{IM} < 0$. Другими словами, положительная гидратируемость иона характеризуется преобладающим влиянием абсолютных значений составляющей, связанной с дегидратацией ($\zeta_{ат}^{IM} > |\zeta_{ат}^{MM}|$), в то время как при отрицательной сольватируемости, наоборот, $|\zeta_{ат}^{MM}| > \zeta_{ат}^{IM}$. При равенстве составляющих $\zeta_{ат}$ происходит переход от отрицательной гидратации к положительной.

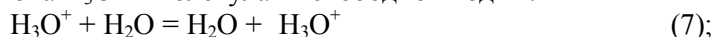
Таким образом, отрицательная сольватируемость иона связана с преобладающим влиянием в растворе межмолекулярных взаимодействий, по сравнению с ион-молекулярным, что соответствует более слабому обмену М-М по сравнению с обменом I-М. Отсюда усиление отрицательной гидратируемости свидетельствует об усилении обмена I-М, т.е. о более слабой удерживаемости молекул воды протоном. Иными словами, $\zeta_{ат}$ будет тем более отрицательным, чем сильнее связи молекула – молекула и чем слабее связи I-М. Некоторое ослабление отрицательной сольватируемости ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ в области $T \leq 298,15$ К и давлений $P \geq 1 - 1000$ кг/см² связано с образованием в жидкой воде полостей [30], которые при дальнейшем увеличении T и P исчезают вследствие более тесного прижатия молекул воды друг к другу.

Уменьшение величины $\frac{\partial \zeta_{ат}}{\partial P}$ с ростом давления для отрицательно гидратированных ионов является, вероятно, результатом упрочнения структуры растворителя за счет короткодействующих некулоновских взаимодействий.

Давление весьма существенно влияет на структуру воды [31]. Аномально высокая сжимаемость воды связывается [31] не только с уменьшением межмолекулярных расстояний, но и с изменением степени упорядоченности структуры. Под влиянием давления может изменяться структура сольватов и их устойчивость. Несмотря на противоположное влияние T и P на отрицательную сольватируемость ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ , ПМЭП протона, в отличие от обычных ионов, при повышении температуры и давления, увеличивается. ПМЭП отрицательно гидратируемых ионов K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- с ростом давления падает в интервале температур 298,15 – 423,15 К. При этом КАТ становится более отрицательным. Последний факт является доказательством того, что в случае ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ проявляется своя специфика, связанная с характером короткодействующих взаимодействий протона с молекулами растворителя.

В зависимости от значения параметров T, P прототропный перенос реализуется по 2-м механизмам [10]:

1) гидрониевый перенос протона от иона H_3O^+ к молекулам «свободной воды»:



2) структурная диффузия катиона Цунделя, которая обусловлена его отрицательной сольватацией [1] и наличием молекул «свободной воды» [32]. Отрицательная сольватируемость приводит к пересольватации протона внутри комплекса H_5O_2^+ , что обуславливает перестройку электронной структуры в системе химических связей в «квазисимметричном» ионе H_5O_2^+ (рис. 5).

Пересольватация протона внутри комплекса H_5O_2^+ является неоднозначным процессом. В зависимости от направления смещения равновесия (II) возможны два случая (рис. 5): распад катиона Цунделя без обмена протоном и его изомеризация с обменом протоном между молекулами воды. Второй случай отвечает переносу протона. В этом случае ковалентная связь в H_3O^+ сначала растягивается вследствие отталкивания между связующей и несвязующей электронными парами, а затем превращается в H-связь. При этом H-связь между $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ превращается в ковалентную.

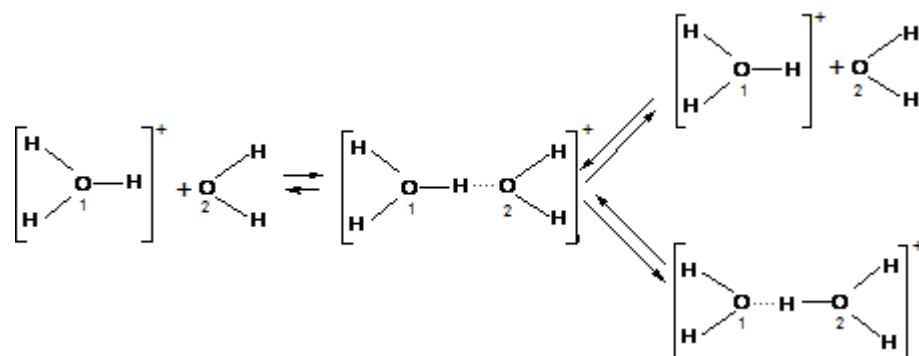


Рисунок 5. Схема переноса протона в воде.

Важнейшим фактором, обеспечивающим структурную диффузию протона, являются тепловые и поляризационные флуктуации в растворителе, обуславливающие перегруппировку первой сольватной оболочки протона. Ключевую роль при перегруппировке структуры играют молекулы «свободной воды».

Теоретическое объяснение Н-связи в фрагменте $[-O-H^+ \dots O-]$ можно получить в рамках концепции гипервалентной (трехцентрковой, четырехэлектронной) связи [33], образование которой отвечает перераспределению электронной плотности и её накоплению не только на концевых атомах фрагмента, но и комплекса в целом. Последнее приводит к динамической неустойчивости катиона $H_5O_2^+$ и способствует пересольватации протона. Повышение давления, по-видимому, приводит к уменьшению устойчивости катиона Цунделя и к постепенному смещению равновесия (I) (рис. 5) влево, т.е. к распаду катиона Цунделя. Следовательно, структурная диффузия по мере роста давления будет заменяться гидрониевым переносом.

Специфика ближней сольватации ионов и её изменение с изменением параметров состояния связаны с характером короткодействующих взаимодействий, которые, как известно, имеют квантовое происхождение. Их характерной особенностью является то, что они на «больших» расстояниях соответствуют межчастичному притяжению, а на очень «коротких» – сильному отталкиванию, которые обусловлены взаимодействием электронных облаков взаимодействующих частиц (молекул, ионов), а также силами ядерного характера. Увеличение или уменьшение $\zeta_{ат}$ с ростом давления можно связать с усилением или ослаблением ближней сольватации, т.е. с притяжением или с отталкиванием.

Знак и величина вкладов от короткодействующих взаимодействий I-M и M-M в величину $\zeta_{ат}$ определяют динамическую структуру и кинетические свойства растворов электролитов. Инверсия знака барического коэффициента в области невысоких температур $\sim 298,15 - 323,15$ К при давлении до 1000 кг/см^2 может быть связана и с изменением координационного числа воды в растворе или в комплексе $[H(H_2O)_2]^+$.

Литература

1. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Ближняя сольватация и подвижность ионов в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах галогеноводородов // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78. – № 8. – С. 82 – 91.
2. Кластерная структура воды (обзор) / С.Д. Захаров, И.В. Мосягина. – Москва: ФИАН. – 2011. – 24 с. (Препринт).
3. Pura S. Ion association anhydrous ferric chloride in primary alcohols at different temperatures // J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 136. – № 1-2. – P. 64 – 70.
4. Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 244. – № 5-6. – P. 456 – 462.
5. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. Ab initio molecular dynamic and quasichemical study of $H^+(aq)$ // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. – V. 244. – № 19. – P. 6704 – 6708.
6. Markovitch O., Agmon N. Structure and energetics of the hydronium hydration shells // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – № 12. – P. 2253 – 2256.
7. Cukierman S. Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels // Biophys. J. – 2000. – V. 78. – № 4. – P. 1825 – 1834.

8. Markovitch O., Chen H., Izvekov S., Paesani F., Voth G.A., Agmon N Special pair dance and partner selection: elementary steps in proton transport in liquid water // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – № 31. – P. 9456–9466.
9. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз/ Отв. ред. А.Ю.Цивадзе. – М.: изд-во ЛКИ. – 2008. – С. 200 – 261.
10. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 15. – P. 3351–3366.
11. Kreuer K.-D., Paddison J.S., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductance for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology// *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637 – 4678.
12. Voth G.A. Computer simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – V. 39. – № 2. – P. 143-150.
13. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // *УФН.* – 2006. – Т. 146. – № 8. – С. 833 – 845.
14. Yao S.H., Lee J., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – № 15. – P. 5698 – 5700.
15. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on radial distribution function of water // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 103. – № 12. – P. 2348 – 2350.
16. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77. – № 4. – С. 14 – 21.
17. Ларионов Э.Г. Предельная эквивалентная электропроводность HCl и аномальная подвижность протона в воде при температурах до 150°C и давлениях до 8000 кг/см² // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1976. – №5 – С. 3-9.
18. Leopold K.R. Hydrated acid clusters // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 2011. – V. 62. – P. 327–349.
19. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 183 с.
20. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.П. Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе // *Вестн. Харьков. ун-та.* – 1998. – №2, химия. – С. 149-152.
21. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. Структура сольватов протона в растворах и их колебательные спектры // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 10. – С. 963-974.
22. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир. – 1976. – 596 с.
23. Ларионов Э.Г. К расчету предельной электропроводности индивидуальных ионов при высоких температурах и давлениях // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1976. – №6 – С. 3-9.
24. Краткий справочник физико-химических величин. / А.А. Равдель, А.М. Пономарева – Изд-во Спец. Лит., 1983. – 232 с.
25. Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В., Леггин Е.К. Термодинамика двухструктурной модели воды. I. О структуре тяжелой воды // *Ж. структурн. химии.* – 1966. – Т. 7. – № 6. – С. 819 – 824.
26. Самойлов О.Я., Носова Т.А. Структурные особенности воды // *Ж. структурн. химии.* – 1965. – Т. 6. – № 5. – С. 798 – 808.
27. Krynicki K., Green C.D., Sawyer D.W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1978. – V. 66. – P. 199-208.
28. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Межионные взаимодействия в спиртовых растворах электролитов // *Ж. физ. хим.* – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1681 – 1684.
29. Журавлев В.И., Усачева Т.М. Равновесные диэлектрические свойства бутандиолов // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 274 – 278.
30. Horne N.A., Axelrod E.H. Proton mobility and electron exchange in aqueous media // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 40, №6. – P. 1518-1522.
31. Горбатый Ю.Е. Возможности дифракционных методов в исследовании водных систем при высоких температурах и давлениях // *Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Межвуз. сб. научн. трудов.* – Иваново. – 1986. – С. 83-91.
32. Frank H.S., Wen W.V. Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // *Disc. Faraday Soc.* – 1957. – Vol. 24. – P. 133-140.
33. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. Учебник. – 2005. – Спб.: Изд-во С.-Петербургск. ун-та. – 656 с.

References

1. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Blizhnyaya solvatatsiya i podvizhnost' ionov v predel'no razbavlennykh spirtovykh i vodnykh rastvorakh galogenovodorodov //Ukr. Khimich. Zh.– 2012. – T. 78. – № 8. – S. 82 – 91.
2. Klasternaya struktura vody (obzor) / S.D. Zakharov, I.V. Mosyagina. – Moskva: FIAN. – 2011. – 24 s. (Preprint).
3. Pura S. Ion association anhydrous ferric chloride in primary alcohols at different temperatures //J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 136. – № 1-2. – P. 64 – 70.
4. Agmon N. The Grotthuss mechanism //Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 244. – № 5-6. – P. 456 – 462.
5. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. Ab initio molecular dynamic and quasichemical study of H+(aq)//Proc. Natl. Acad. Sci. USA.– 2005. – V. 244. – № 19. –P. 6704 –6708.
6. Markovitch O., Agmon N. Structure and energetics of the hydronium hydration shells // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. –№ 12. –P. 2253–2256.
7. Cukierman S. Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels //Biophys. J. – 2000. –V. 78. – № 4. – P.1825–1834.
8. Markovitch O., Chen H., Izvekov S., Paesani F., Voth G.A., Agmon N Special pair dance and partner selection: elementary steps in proton transport in liquid water //J. Phys. Chem. B.– 2008. – V. 112. –№ 31. – P. 9456–9466.
9. Lagodzinskaya G.V., Yunda N.G., Manelis G.B. Srukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz/ Otv. red. A.Yu. Tsivaddze. – M.:zd-vo LKI. – 2008. – S. 200 – 261.
10. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water //J. Phys. Chem. B.– 2003. – V. 107. – № 15. – P. 3351–3366.
11. Kreuer K.-D., Paddison J.S., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductance for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology// Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637 – 4678.
12. Voth G.A.Computer simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems // Acc. Chem. Res. – 2006.– V. 39. – № 2. – P. 143-150.
13. Sarkisov G.N. Strukturnye modeli vody //Uspekhi fiz. nauk. – 2006. – T. 146. – № 8. – S. 833 – 845.
14. Yao S.H., Lee J., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base //J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – № 15. – P. 5698 – 5700.
15. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on radial distribution function of water//Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 103. – № 12. – P. 2348 – 2350.
16. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Vliyanie temperatury na anomal'nyu elektricheskuyu provodimost' protona v beskonechno razbavlennykh spirtovykh rastvorakh iodovodoroda // Ukr. Khimich. Zh.– 2011. – T. 77. – № 4. – S. 14 – 21.
17. Larionov E.G. Predel'naya ekvivalentnaya elektroprovodnost' HCl i anomal'naya podvizhnost' protona v vode pri temperaturakh do 150°C i davleniyakh do 8000 kg/sm² // Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. – 1976. – №5 – S. 3-9.
18. Leopold K.R. Hydrated acid clusters//Ann. Rev. Phys. Chem. – 2011. – V. 62. – P. 327 –349.
19. Samojlov O.Ya. Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov.– M.: izd-vo AN SSSR. – 1957. – 183 s.
20. Vyunnik I.N., Kalugin O.N., Otlejkina E.P. Novyj parametr strukturnykh effektov ionov v rastvoritele // Vestn. Khark. un-ta. – 1998. –№2, khimiya. – S. 149-152.
21. Yukhnevich G.V., Tarakanova E.G., Majorov V.D., Librovich N.B. Struktura sol'vatov protona v rastvorakh i ikh kolebatel'nye spektry // Uspekhi khimii. –1995. – T. 64, № 10. – S. 963-974.
22. Erdei-Gruz T. Yavleniya perenosa v vodnykh rastvorakh. – M.: Mir. – 1976. – 596 s.
23. Larionov E.G. K raschetu predel'noj elektroprovodnosti individual'nykh ionov pri vysokikh temperaturakh i davleniyakh // Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. – 1976. – №6 – S. 3-9.
24. Kratkij spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin / A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva – Izd-vo Spetz. Lit., 1983. – 232 s.
25. Vdovenko V.M., Gurikov Yu.V., Legnin E.K. Termodinamika dvukhstrukturnoj modeli vody. I. O structure tyazhelej vody //Zh. Strukturn. khimii. – 1966. – T. 7. – № 6. – S. 819 – 824.

26. Samojlov O.Ya., Nosova T.A. Strukturnye osobennosti vody// Zh. Struktutrn. khimii. – 1965. – Т. 6. – № 5. – С. 798 – 808.
27. Krynicki K., Green C.D., Sawyer D.W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water//Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1978. – V. 66. – P. 199-208.
28. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Mezhiionnye vzaimodejstviya v spirtovykh rastvorakh elektrolitov //Zh. fizich. khim. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1681 – 1684.
29. Zhuravlev V.I., Usacheva T.M. Ravnovesnye dielektricheskie svoystva butandiolov// Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. – 2010. –Т.51. – № 4. – С. 274 –278.
30. Horne N.A., Axelrod E.H Proton mobility and electron exchange in aqueous media // J.Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40, №6. – P. 1518-1522.
31. Gorbatyj Yu.E. Vozmozhnosti difraktsionnykh metodov v issledovanii vodnykh sistem pri vysokikh temperaturakh i davleniyakh// Termodinamicheskie svoystva rastvorov pri ekstremal'nykh usloviyakh. Mezhevuz. sborn. nauchn. trudov. – Ivanovo. – 1986. – С. 83-91.
32. Frank H.S., Wen W.V. Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // Disc. Faraday Soc. – 1957. – Vol. 24. – P. 133-140.
33. Korol'kov D.V., Skorobogatov G.A. Teoreticheskaya khimiya. Uchebnik. – 2005. – St.Petersburg: izd-vo St.Petersburgsk. un-ta. – 656 s.

Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.

В. І. Булавін, І. М. В'юнник, А. Є. Сависько. Ближня гідратація іонів у гранично розведених водних розчинах гідрогенгалогенів: вплив температури та тиску.

Проведено розрахунок коефіцієнта атракційного тертя (КАТ, ξ_{am}) протона (H_3O^+ , H_5O_2^+), Cl^- и Br^- іонів у воді при температурах від 273,15 до 473,15 К та тиску від 1 до 8000 кг/см² з використанням експериментальних літературних даних з граничної молярної електричної провідності іонів, що вказані вище. На підставі одержаних даних встановлено негативну гідратацію протона при вивчених температурах та тиску. Для Cl^- та Br^- іонів спостерігається перехід від негативної до позитивної гідратації, встановлені області температур та тиску, що відповідають цьому переходу. Показано, що негативна сольватація іонів пов'язана з переважаючим впливом короткодійних міжмолекулярних взаємодій в порівнянні з іон-молекулярними. Запропонована схема завбачуваного механізму прототропного переносу протона включає гідроній перенесення та структурну дифузію катіона Цунделя в об'ємі «вільного розчинника».

Ключові слова: вода, протон, гідрогенгалогени, негативна гідратація, коефіцієнт атракційного тертя, тиск, температура, пересольватація протона, механізм переносу протона.

V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. E. Savysko. Near hydration of ions in infinitely dilute solutions of hydrogen halogens: influence of temperature and pressure.

The calculation of attraction coefficient (ξ_{at}) in water for proton, chloride- and bromide-ion was carried out over the temperature range from 273.15 to 473.15 K and pressure range from 1 to 8000 kg/cm² using the literary limiting electrical conductance of these ions. Negative hydration of proton was identified at all temperatures and pressures on the basis of the results we obtained. The transformation from negative to positive hydration was revealed for chloride- and bromide-ion. Temperature and pressure range, when this transition is observable, were determined. It is shown, that negative solvation is connected with prevailing influence of short-range intermolecular interactions as compared to ion-molecular. The scheme of the supposed mechanism of prototropic transfer of proton is offered. This scheme includes transfer of hydronium and structural diffusion of Zundel cation in volume of "free solvent".

Key words: water, proton, hydrogen halogens, negative hydratation, attraction coefficient, pressure, temperature, resolution of proton, mechanism of proton transfer.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

Таблица 1. Значения коэффициента аттракционного трения (ζ_{am} , кг·с⁻¹) для H₃O⁺ и H₅O₂⁺-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см²)

Т, К	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, кг·с ⁻¹																	
	1 кг/см ²		1000 кг/см ²		2000 кг/см ²		3000 кг/см ²		4000 кг/см ²		5000 кг/см ²		6000 кг/см ²		7000 кг/см ²		8000 кг/см ²	
	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	H ₅ O ₂ ⁺
298.15	-1.71	-3.87	-1.68	-3.78	-1.77	-3.94	-1.88	-4.16	-2.03	-4.46	-2.21	-4.81	-2.42	-5.24	-2.66	-5.71	-2.92	-6.25
323.15	-0.99	-2.32	-1.04	-2.40	-1.10	-2.52	-1.18	-2.67	-1.27	-2.85	-1.37	-3.05	-1.49	-3.29	-1.62	-3.54	-1.77	-3.84
348.15	-0.65	-1.57	-0.70	-1.67	-0.76	-1.78	-0.81	-1.89	-0.89	-2.04	-0.96	-2.18	-1.04	-2.33	-1.13	-2.52	-1.23	-2.72
373.15	-0.45	-1.15	-0.49	-1.22	-0.55	-1.33	-0.60	-1.43	-0.65	-1.54	-0.71	-1.65	-0.77	-1.77	-0.83	-1.89	-0.90	-2.03
398.15	-0.33	-0.89	-0.38	-0.97	-0.43	-1.07	-0.47	-1.15	-0.51	-1.23	-0.56	-1.33	-0.61	-1.43	-0.66	-1.54	-0.72	-1.66
423.15	-0.25	-0.71	-0.29	-0.79	-0.34	-0.87	-0.38	-0.96	-0.42	-1.03	-0.46	-1.12	-0.51	-1.22	-0.55	-1.30	-0.60	-1.40

Таблица 2. Значения коэффициента аттракционного трения (ζ_{am} , кг·с⁻¹) для Cl⁻ и Br⁻-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см²)

Р, кг/см ²	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, кг·с ⁻¹											
	298.15 К		323.15		348.15 К		373.15 К		398.15 К		423.15 К	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
1	-0.010	-0.21	0.077	-0.052	0.094	0.009	0.096	0.037	0.095	0.052	0.092	0.059
1000	-0.028	-0.24	0.046	-0.085	0.068	-0.019	0.075	0.014	0.075	0.030	0.074	0.039
2000	-0.074	-0.29	0.014	-0.12	0.036	-0.055	0.056	-0.010	0.057	0.009	0.057	0.021
3000	-0.13	-0.35	-0.017	-0.16	0.022	-0.073	0.035	-0.034	0.040	-0.010	0.041	0.003
4000	-0.19	-0.43	-0.056	-0.21	-0.008	-0.11	0.013	-0.060	0.023	-0.029	0.025	-0.015
5000	-0.26	-0.51	-0.097	-0.25	-0.036	-0.14	-0.009	-0.084	0.003	-0.051	0.009	-0.033
6000	-0.35	-0.61	-0.14	-0.31	-0.067	-0.18	-0.033	-0.11	-0.016	-0.073	-0.008	-0.052
7000	-0.44	-0.73	-0.20	-0.37	-0.11	-0.22	-0.058	-0.134	-0.036	-0.096	-0.026	-0.072
8000	-0.56	-0.86	-0.26	-0.44	-0.15	-0.27	-0.085	-0.17	-0.060	-0.12	-0.045	-0.094