

УДК 541.8

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ IA ГРУППЫ В РАСТВОРАХ**П. В. Ефимов, А. В. Бахмет, О. Н. Калугин**

Установлена эмпирическая линейная зависимость относительных стоксовских радиусов от обратных кристаллографических радиусов для катионов IA группы в воде и неводных растворителях. Предложена простая модель структуры ионного сольватокмплекса, в рамках которой определены параметры этой линейной зависимости. Показано, что предложенная модель может быть использована для прогноза значений предельной молярной электрической проводимости катионов IA группы для широкого набора растворителей.

Ключевые слова: предельная молярная электрическая проводимость, катионы IA группы, ионный радиус, радиус молекулы растворителя, радиус Стокса.

Ионная подвижность представляет одно из фундаментальных физико-химических свойств растворов электролитов. Теоретическое описание ионной подвижности возможно только с учетом адекватного описания межчастичных взаимодействий. Существующие теории пока не способны это сделать [1]. В особенности это касается предельной ионной подвижности для малых неорганических ионов. Представляется целесообразным на данном этапе разработки теоретических представлений использовать эмпирические и полуэмпирические закономерности. Некоторые удовлетворительные подходы были предложены ранее [2]. Следует признать, что в целом проблема остается нерешенной.

Данная работа посвящена анализу возможностей прогноза предельной подвижности катионов IA группы в растворах. Соли щелочных металлов широко используются в химических, биохимических и технологических процессах, поэтому анализ исследуемых эмпирических закономерностей может способствовать более глубокому пониманию сложных межчастичных взаимодействий.

Традиционно ионную подвижность принято рассматривать в терминах молярной электрической проводимости. Базовым уравнением для большинства теорий является выражение, основанное на гидродинамическом подходе с использованием закона Стокса для обтекания сферы ламинарным потоком жидкости [3]. Применимость этого подхода для ионных систем неоднократно обсуждалась в литературе. Все имеющиеся данные показывают, что непосредственно к ионам щелочных металлов закон Стокса не применим [4]. Существенные отклонения от расчетных данных объясняются, как правило, влиянием ионной сольватации. В качестве подгоночного параметра выступают, т.н. радиусы Стокса.

$$\lambda_i^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta R_{Stokes}} \quad (1)$$

При таком подходе разумно считать, что различие между величинами радиуса Стокса и радиуса иона обусловлено влиянием сольватации.

В качестве радиуса иона обычно понимается кристаллографический радиус. В данной работе использованы радиусы по методу Гольдшмидта [5].

Отклонение радиусов Стокса от кристаллографических радиусов ионов удобно выразить в виде безразмерной величины

$$\Theta = \frac{R_{Stokes}}{R_i} \quad (2)$$

Значение Θ характеризует влияние ионной сольватации на подвижность иона. Допустим, что влияние растворителя в ряду ионов щелочных металлов обусловлено факторами, которые зависят от величины ионного радиуса. Следовательно, можно предположить, что величина Θ является некоторой функцией кристаллографического радиуса иона. Учитывая, что напряженность электрического поля иона обратно пропорциональна радиусу, в первом приближении, зависимость Θ от кристаллографического радиуса для ионов щелочных металлов может быть описана эмпирическим линейным уравнением

$$\Theta = \frac{a}{R_i} + b. \quad (3)$$

Из литературных данных [6] предельной молярной электрической проводимости ионов щелочных металлов и вязкости растворителей при 25⁰С по ур.1 и 2 рассчитаны величины Θ . Зависимость Θ от обратного ионного радиуса аппроксимирована линейным уравнением. Параметры ур. 3 показаны в табл.1.

Таблица 1. Параметры линейной зависимости Θ от ионного радиуса щелочных металлов при 25⁰С.

Растворитель	$a (\sigma_0), \text{Å}$	$-b (\sigma_0/\sigma_E-1)$	$\sigma_E, \text{Å}$	r^2
Вода	3.5	1.4	1.5	0.96
Метанол	4.9	1.5	2.0	0.99
Этанол	5.6	1.7	2.1	0.98
Пропанол	6.6	2.3	2.0	0.95
Формамид	3.9	1.3	1.7	0.98
Метилформамид	6.0	2.1	1.9	0.83
Диметилформамид	4.6	1.0	2.3	0.97
Диметилацетамид	5.0	1.1	2.4	0.90
1,1,3,3-Тетраметилмочевина	4.3	0.5	2.9	0.95
Гексаметилфосфортриамид	5.3	1.1	2.5	0.99
Ацетон	4.0	0.3	3.0	0.99
Ацетонитрил	4.0	0.8	2.2	0.99
Диметилсульфоксид	4.0	0.9	2.2	0.95
Нитробензол	4.0	1.1	1.9	0.99
Пропиленкарбонат	5.2	1.7	1.9	0.98

Большинство рассмотренных систем хорошо описываются линейной зависимостью. В некоторых системах отдельные ионы «выпадают» из общей закономерности, обычно ион Li⁺ или Na⁺.

После некоторых преобразований получим величину избыточного радиуса иона.

$$(\Theta - 1) \cdot R_i = R_{Stokes} - R_i = a + (b - 1) \cdot R_i. \quad (4)$$

Линейная зависимость такого вида была предложена в работе [5].

Физический смысл эмпирических коэффициентов ур. 3 и 4 можно определить, переписав ур. 4 в виде:

$$(\Theta - 1) \cdot R_i = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\sigma_E} \cdot R_i. \quad (5)$$

Тогда σ_0 – радиус Стокса гипотетического иона с нулевым кристаллографическим радиусом, а σ_E – радиус гипотетического иона для которого величина радиуса Стокса совпадает с ионным радиусом. Использование параметра аналогичного σ_E предлагалось ранее для различных моделей сольватированного иона [2]. Значения параметров σ_0 и σ_E приведены в табл. 1

Теоретическая оценка параметров возможна в рамках простых модельных представлений. Так, исходя из физического смысла параметра σ_E , ион с таким радиусом движется без сольватной оболочки и не вносит изменений в локальную вязкость вблизи иона. Предполагая, что такой ион не вносит структурных изменений в свое окружение по сравнению с молекулой растворителя, в первом приближении, можно сделать допущение, что величина σ_E должна соответствовать радиусу молекулы растворителя R_S .

Величина радиуса молекулы растворителя существенно зависит от метода ее определения. Наиболее просто оценить R_S из величины молярного объема растворителя. Здесь R_S определен как

$$R_S = 0.526 \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}}, \quad (6)$$

где R_S выражен в ангстремах, а плотность в г/см³. Нормировочный коэффициент в ур. 6 выбран таким образом, чтобы для воды радиус был равен 1.38 Å [4]. Зависимость рассчитанных значений R_S и σ_E представлена на рис. 1. Линия соответствует равенству R_S и σ_E .

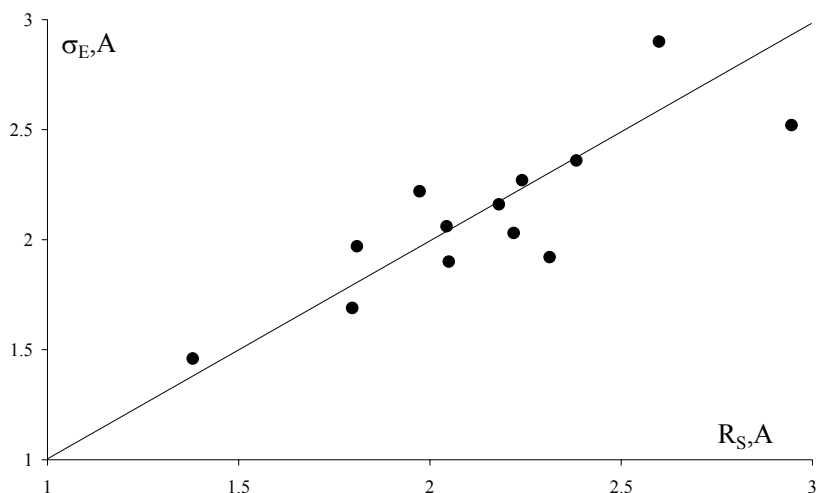


Рис. 1. Зависимость параметра σ_E от величины радиуса молекулы растворителя.

Различие между параметрами R_S и σ_E в большинстве рассмотренных случаев не превышает 10%. В тоже время, отклонение не является случайным, наблюдается корреляция разности R_S и σ_E с донорными числами растворителей DN [5] (рис. 2). Зависимость разности $R_S - \sigma_E$ от DN аппроксимирована линейным уравнением

$$R_S - \sigma_E = 0.02 \cdot DN - 0.5, \quad (7)$$

где величина разности выражена в ангстремах.

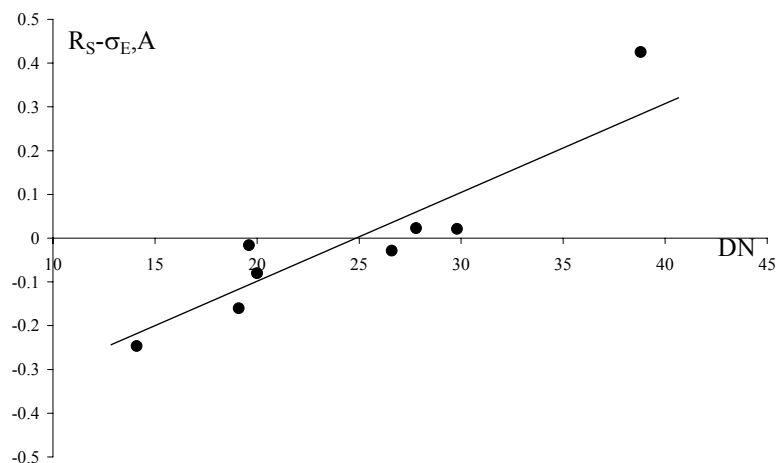


Рис. 2. Зависимость разности R_S и σ_E от донорного числа растворителя.

В свою очередь, параметр σ_0 соответствует «толщине» сольватной оболочки в предельном случае, когда радиус иона стремится к нулю. С уменьшением радиуса иона увеличивается интенсивность взаимодействия иона и молекул растворителя. И в предельном случае взаимодействие настолько возрастает, что должно вынуждать ион двигаться со своей сольватной оболочкой как единое целое. Предполагая «толщину» сольватной оболочки равной размеру молекулы растворителя, можно записать

$$\lim_{R_i \rightarrow 0} R_{Stokes} = 2R_S, \quad (8)$$

что соответствует величине σ_0 .

Учитывая вышеизложенное, можно определить

$$-b = \frac{\sigma_0}{\sigma_E} - 1 = 1. \quad (9)$$

Задавая определенную геометрию предельного сольватного комплекса, можно получить и другие значения параметра b . Так, например, если сольватоккомплекс представить в виде сим-

метричного тетраэдра, в вершинах которого находятся центры соприкасающихся сферических молекул растворителя, и определить σ_0 как радиус сферы, описывающей этот сольватоккомплекс, тогда

$$-b_4 = \frac{\sigma_0}{\sigma_E} - 1 = \frac{\sqrt{6}}{2} \approx 1.22. \quad (10)$$

Аналогично рассчитываются параметры и для других координационных чисел: $-b_3 \approx 1.15$, $-b_6 \approx 1.41$ и т.п.

Как видно из табл. 1, несмотря на грубые модельные представления, теоретические оценки соответствует наблюдаемым соотношениям параметров σ_0 и σ_E . Таким образом, при заданной геометрии предельного сольватоккомплекса (параметр b) ур. 2 приобретает вид

$$\Theta = (b-1) \cdot \left(1 - \frac{R_s}{R_i}\right). \quad (11)$$

Из физико-химических данных растворителей по ур.1, 2, 5, 6, 7, 10, 11 (для метанольных систем задан параметр b_6) рассчитаны предельные молярные электрические проводимости ионов щелочных металлов при 25⁰С. Расчеты сопоставлены с экспериментальными данными [6] и представлены на рис.3.

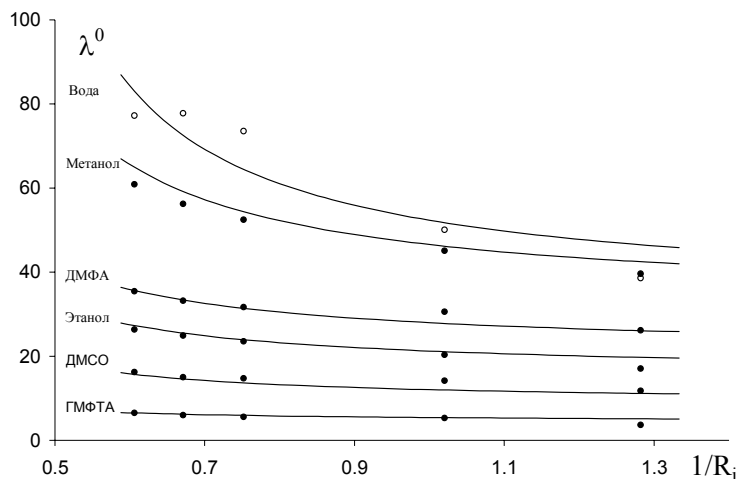


Рис. 3. Зависимость предельной молярной электрической проводимости λ^0 (См·см²/моль) от величины обратного радиуса иона R_i (Å). Расчетные значения представлены линиями, экспериментальные точками.

Расчетные значения ионной подвижности для многих растворителей удовлетворительно согласуются с экспериментальными, несмотря на очевидную примитивность модельных представлений. Следует заметить, что пока не найден универсальный метод расчета параметров σ_0 и σ_E . Тем не менее, предлагаемый подход может быть полезен для оценки подвижности ионов щелочных металлов, особенно в тех случаях, когда уже есть данные для отдельных ионов. Данный подход также может быть полезен в теоретическом плане для более глубокого понимания процесса сольватации, так как выявляет факторы, связанные со структурными (R_s) и специфическими (DN) свойствами растворителя.

Литература

1. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания / О.Н. Калугин // Вестник ХНУ. 2002. № 573. С.13-33.
2. Єфімов П.В. Теоретичний розрахунок рухомості іонів у розчинах / П.В. Єфімов // Вісник Львівського університету: Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42. С. 33-35.
3. Ландау Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. 736 с.

4. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. М.: Изд-во иностранной лит., 1963. 646с.
5. Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. М.: Химия, 1989. 256 с.
6. Kosuke Izutsu. Electrochemistry in Noaqueous Solution / Kosuke Izutsu. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 215 p.

References

1. Kalugin O.N. Dinamika sol'vatirovannogo iona v beskonechno razbavlennom rastvore: ot fenomenologii do mikroskopicheskogo opisaniya / O.N. Kalugin // Vestnik HNU. 2002. № 573. S.13-33. [In Russian]
2. E"fi'mov P.V. Teoretichniy rozrahunok ruhomosti' i'oni'v u rozchinah / P.V. E"fi'mov // Vi's-nik L'vi'vs'kogo uni'versitetu: Seri'ya hi'mi'chna. 2002. Vip. 42. S. 33-35. [In Ukrainian]
3. Landau L.D. Gidrodinamika / L.D. Landau, E.M. Lifshic. М.: Nauka, 1986. 736 s. [In Russian]
4. Robinson R. Rastvory' e`lektrolitov / R. Robinson, R. Stoks. М.: Izd-vo inostrannoy lit., 1963. – 646 s. [In Russian]
5. Karapetyan YU.A. Fiziko-himicheskie svoystva e`lektrolitny'h nevodny'h rastvorov / YU.A. Karapetyan, V.N. E`ychis. М.: Himiya, 1989. 256 s. [In Russian]
6. Kosuke Izutsu. Electrochemistry in Noaqueous Solution / Kosuke Izutsu. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 215 p.

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

П. В. Єфімов, А. В. Бахмет, О. Н. Калугін. Гранична рухомість катіонів ІА групи в розчинах.

Встановлена емпірична лінійна залежність відносних стоксівських радіусів від зворотних кристалографічних радіусів для катіонів ІА групи у воді та неводних розчинниках. Запропонована проста модель структури іонного сольватокмплекса, в рамках якої визначені параметри цієї лінійної залежності. Показано, що запропонована модель може бути використана для прогнозу значень граничної молярної електричної провідності катіонів ІА групи для широкого набору розчинників.

Ключові слова: гранична молярна електрична провідність, катіони ІА групи, іонний радіус, радіус молекули розчинника, радіус Стокса.

P. V. Efimov, A. V. Bahmet, O. N. Kalugin. Limiting mobility of cations of IA group in solutions.

An empirical linear dependence of the relative Stokes radii on the inverse crystallographic radii of cations of IA group in water and non-aqueous solvents was established. A simple model of the structure of an ion solvatocomplex is proposed and the parameters of the linear relation were determined. It is shown that the proposed model can be used to predict the values of the limiting molar conductivity of cations of IA group for a wide range of solvents.

Key words: limiting molar conductivity, cations of IA group, ionic radius, the radius of the solvent molecule, Stokes radius.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).