

УДК 541.8

**ПРЕДЕЛЬНЫЙ ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ  
ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ**© 2008 П. В. Ефимов<sup>1</sup>

Предложена простая модель сольватированного иона, учитывающая соотношение размеров иона и молекулы растворителя. В рамках модели описаны парциальные мольные ионные объемы одноатомных ионов в ряду растворителей. Проанализирована применимость модели и рассчитаны размеры реперных ионов, как подгоночный параметр модели.

Ионная сольватация как явление находится в центре внимания физической химии. Важность и сложность процессов межчастичного взаимодействия в растворах обуславливает большое внимание к этому вопросу, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. В научной литературе накоплено значительное количество данных термодинамических и транспортных свойств растворов электролитов [1]. В рамках имеющихся теоретических предположений с достаточной уверенностью можно определить термодинамические и транспортные свойства бесконечно разбавленных растворов. Как правило, свойства бесконечно разбавленных растворов определяются как подгоночный параметр в теоретическом уравнении концентрационной зависимости исследуемого свойства растворов электролитов и относятся ко всему электролиту. Деление на ионные составляющие, за исключением данных электрической проводимости, осуществляется исходя из различных эмпирических закономерностей. Полученные параметры характеризуют взаимодействие иона с окружающим его растворителем при заданных условиях и относятся к фундаментальным свойствам растворов электролитов. С другой стороны, актуальной является задача адекватного теоретического представления ионной сольватации. В зависимости от способа рассмотрения растворителя теоретические подходы можно условно разделить на континуальные, где растворитель представляется бесструктурным диэлектриком, и молекулярные, где в той или иной степени учитывается специфика межчастичных взаимодействий [2]. Вместе с тем, количественное описание явлений, связанных с ионной сольватацией, исходя из модельных представлений, пока остается неудовлетворительным. Это связано либо с несовершенством используемых моделей, либо с неопределенностью параметров самих этих моделей. Некоторым компромиссом является использование гибридных моделей, где континуальный характер растворителя дополняется некоторыми поправками, учитывающими изменение свойств растворителя под действием иона (прежде всего в первой сольватной оболочке). В данной работе предлагается гибридная модель сольватированного иона.

Одним из существенных недостатков континуальных моделей является принципиально различный взгляд на ион и окружающий его растворитель. В этих моделях ион и растворитель описываются с совершенно различными позиций, что практически не позволяет найти общих свойств, в терминах которых могло бы быть выражено взаимодействие ион-растворитель. К тому же набор переменных, которыми описываются свойства простых неорганических ионов, в большинстве континуальных моделей чрезвычайно беден. Учитывая, что величина заряда имеет дискретное значение и мало вариативна, фактически «индивидуальность» иона определяется его кристаллографическим радиусом  $R_i$ . Сопоставляя определенные из эксперимента величины исследуемого свойства ионов  $Y$  в выбранном растворителе с рассчитанными величинами по континуальной модели  $Y(R_i)$ , можно задать их разность, как

$$\Delta Y = Y - Y(R_i). \quad (1)$$

Известно, что для многих свойств в зависимости от выбора теоретической функции  $Y(R_i)$  разность  $\Delta Y$  может иметь различный знак. Например, в случае предельной электрической проводимости щелочных ионов в воде, если в качестве теоретической модели использовать классическую модель Стокса.

<sup>1</sup>e-mail: pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Можно предположить, что большинство континуальных моделей допускает возможность существования как минимум одного гипотетического иона, для которого разность  $\Delta V$  будет равна нулю. Назовем данный ион реперным, или ионом сравнения (reference ion). Очевидно, что он будет характеризоваться соответствующим ионным радиусом ( $R_{\text{ref}}$ ). Кроме того, следует помнить, что параметр  $R_{\text{ref}}$  в зависимости от выбора модели, внешних условий и способа определения может не иметь единственного и (или) физически разумного значения. Необходимо особо подчеркнуть, что радиус реперного иона является параметром континуальной модели и характеризует растворитель при заданных внешних условиях.

Ранее нами в неявном виде была использована концепция реперного иона для теоретического описания ионной подвижности [3]. Здесь возможности данного подхода будут продемонстрированы на примере предельных парциальных мольных объемов неорганических ионов в полярных растворителях.

Предельный ионный парциальный мольный объем ( $\bar{V}_i^0$ ) можно представить как объем собственно растворенных ионов  $V_i$  и изменение объема, связанное с взаимодействием ионов и молекул растворителя  $\Delta V$ .

$$\bar{V}_i^0 = V_i + \Delta V. \quad (2)$$

Как хорошо известно, например, для водных растворов,  $\Delta V$  может быть, как больше, так и меньше нуля [1]. Для реперного иона, по определению,  $\Delta V$  равно нулю. Т.е., для реперного иона все эффекты сольватации, связанные с изменением объема, взаимно компенсируются, и предельный парциальный мольный объем равен собственному мольному объему иона.

Предположим достаточную интенсивность взаимодействия иона с молекулами растворителя, непосредственно примыкающими к иону (первая сольватная оболочка). Очевидно, что структура растворителя вблизи иона отличается от структуры чистого растворителя. Можно предположить, что  $\Delta V$  определяется именно структурными изменениями. Для реперного иона суммарные изменения объема растворителя равны нулю. Теперь мысленно заменим реперный ион другим ионом с не сильно отличающимся размером. Предполагая при этом, что тип сольватной оболочки не изменится. При замене реперного иона на данный ион окружающему растворителю придется либо «раздвинуться», либо сжаться на некоторый объем. Так как мы рассматриваем растворитель с континуальных позиций, то этот объем будет равен разности объемов данного и реперного иона. Эту разность и будем считать величиной изменения объема  $\Delta V$ . Таким образом, получаем уравнение для предельного парциального мольного объема одноатомного иона

$$\bar{V}_i^0 = V_i + (V_i - V_{\text{ref}}) = 2 \cdot V_i - V_{\text{ref}} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot (2 \cdot R_i^3 - R_{\text{ref}}^3). \quad (3)$$

Очевидно, применимость данного подхода ограничена тем случаем, когда размеры реально-го и реперного иона одного порядка. В ином случае трудно предполагать «сохранение структуры» сольватной оболочки.

Так как параметр  $R_{\text{ref}}$  не определен, в первом приближении [3] можно принять его равным радиусу молекулы растворителя. На рис. 1 показаны экспериментальные значения предельного мольного объема неорганических ионов в воде при 25<sup>0</sup>С [4] в зависимости от мольного объема ионов и теоретическая прямая ур. 3. (радиусы ионов по Гольдшмидту, радиус молекулы воды 0.138 нм [5]). Крестиком отмечено значение для реперного иона. Как видно из рисунка, теоретическая прямая хорошо описывает значения предельных парциальных мольных объемов неорганических ионов в воде в средней части диапазона мольных ионных объемов. Для относительно малых ионов лития и натрия, а также для иодида, наблюдаются отклонения, что связано, видимо, с недостаточным выполнением условий, положенных в основание модели.

Существенная неоднозначность значений предельных парциальных мольных объемов в неводных растворителях, связанная, прежде всего с допущениями, положенными при делении на ионные составляющие, не позволяет проверить ур. 3 аналогичным образом. Однако, это возможно для электролита в целом

$$\bar{V}_{\pm}^0 = 2 \cdot (V_+ + V_-) - 2 \cdot V_{\text{ref}\pm} = \frac{8}{3} \pi \cdot N_A \cdot (R_+^3 + R_-^3 - R_{\text{ref}\pm}^3), \quad (4)$$

где  $V_{\text{ref}\pm}$  - среднеионное (по катионам и анионам) значение мольного объема реперного иона.

На рис. 2 показана зависимость предельных парциальных мольных объемов галогенидов щелочных металлов в пропиленкарбонате при 25<sup>0</sup>С [4] от суммарного мольного объема катиона и аниона. Коэффициенты наклона  $k$  и радиусы реперных ионов (среднеионные значения по ур. 4) приведены в таблице.

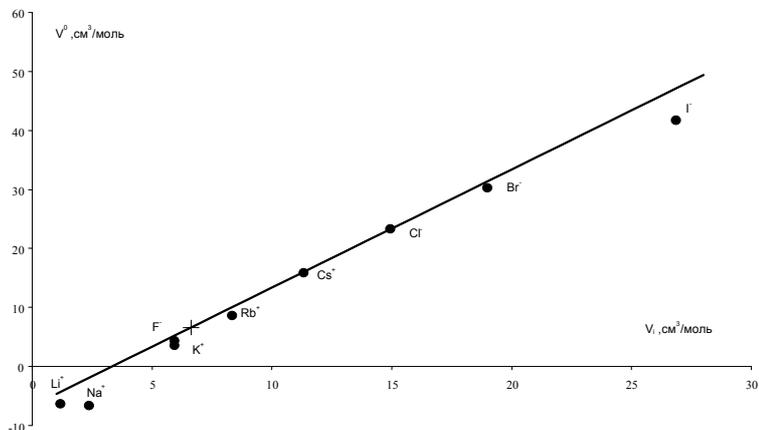


Рис. 1. Зависимость предельного парциального мольного объема ионов в воде от мольного объема ионов.

Таблица. Коэффициенты наклона  $k$  и радиусы реперных ионов

Растворитель	$k$	$R_{\text{ref}\pm}$ , нм	Растворитель	$k$	$R_{\text{ref}\pm}$ , нм
Метанол (без $\Gamma$ )	1.9	0.196	Нитрометан (без $F^-$ )	1.7	0.186
Этанол	2.1	0.194	Ацетонитрил	2.2	0.217
Этиленгликоль	1.9	0.142	Формамид (без $F^-$ )	1.8	0.132
Пропиленкарбонат	2.0	0.170	N-Метилформамид	1.8	0.146
Диметилсульфоксид	1.8	0.172	N,N-Диметилформамид	1.9	0.190

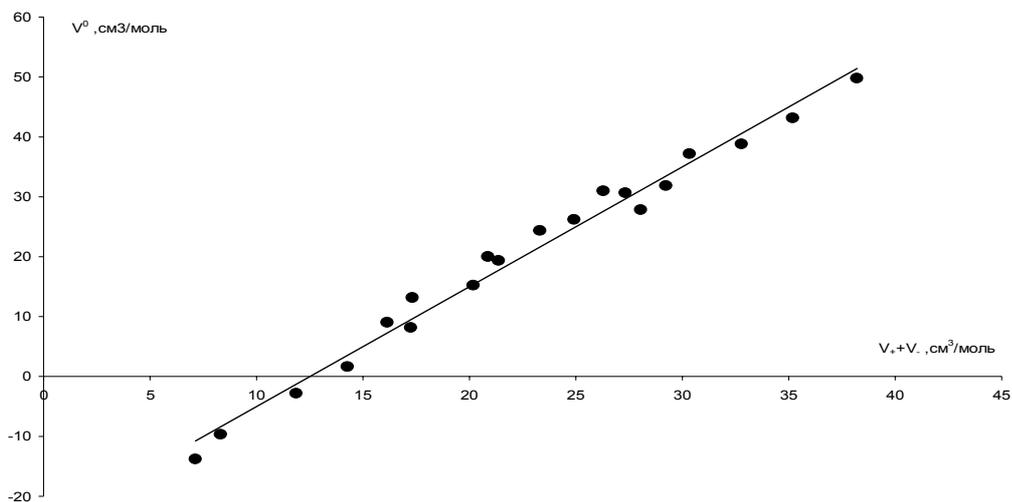


Рис. 2. Зависимость предельного парциального мольного объема галогенидов щелочных металлов в пропиленкарбонате от мольного объема ионов.

Как видно из таблицы, коэффициенты наклона для всех растворителей близки к теоретическим ( $k=2$ ). Радиусы реперных ионов имеют тот же порядок, что и размеры молекул растворителей, хотя четкой корреляции не наблюдается. К сожалению, точность экспериментальных данных не позволяет с уверенностью сделать вывод о значениях радиусов реперных ионов.

Следствием ур. 3 должно быть постоянство значений предельных парциальных мольных объемов переноса галогенидов щелочных металлов из одного растворителя в другой.

$$\bar{V}_{\pm}^0(A \rightarrow B) = 2 \cdot (V_{\text{ref}(A)} - V_{\text{ref}(B)}) = \text{const}_{A,B} \quad (5)$$

Данные Маркуса [1] показывают, что ур.5, за исключением литиевых солей в этаноле и ДМСО, выполняется достаточно удовлетворительно.

Изменение предельных парциальных мольных объемов с температурой для электролитов в рамках данной модели может объясняться либо температурной зависимостью ионных радиусов, либо, что более вероятно, структурными изменениями в сольватной оболочке, и, как следствие, температурной зависимостью радиуса реперного иона.

Концепция реперного иона может служить компромиссом между континуальным и молекулярным представлением растворителя, используя при этом относительную простоту континуальных моделей.

### Литература

1. Ионная сольватация/ Г.А.Крестов, Н.П.Новоселов, И.С.Перельгин и др.-М.: Наука, 1987.-320 с. (Проблемы химии растворов).
2. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты/ В.К. Абросимов, Ал.Г.Крестов, Г.А.Альпер и др.- М.: Наука, 1998.-247 с. (Проблемы химии растворов).
3. Єфімов П.В. // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. 2002. Вип. 42. Ч.1. С. 33-35.
4. Marcus Y., Hefter G., Pang T.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1994. Vol. 90 No. 13. P. 1899-1903.
5. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. –М.: Изд. МГУ, 1998

*Поступила в редакцию 6 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Efimov P. V. Limit partial molar volume of single-atom ions in solutions.

A simple model of solvated ion was proposed that takes into account relations of the ion size and size of solvent molecule. The partial molar ionic volumes of single-atom ions were described based on the model applied for a range of solvents. Limitations of the model were discussed. As adjusted parameters for the model, sizes of reference ions were calculated.