

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-99-22U

М.Ф. Головко, Ю.В. Калюжний, М.Ю. Дручок

ДО ТЕОРІЇ КАТІОННОГО ГІДРОЛІЗУ У ВОДНИХ  
РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

УДК: 532:537.226:541.135

PACS: 82.70Dd, 61.20.-p, 61.20.Gy, 61.20.Ne, 61.20.Qg, 02.30.Rz

До теорії катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів.

М.Ф. Головко, Ю.В. Калюжний, М.Ю. Дручок

**Анотація.** Проведено дослідження впливу валентності катіона на структуру його гідратної оболонки. Дослідження виконані в рамках техніки інтегральних рівнянь з використанням моделі центральних сил для опису води. Виявлена значна модифікація внутрімолекулярної структури води в гідратній оболонці високовалентних катіонів, а також ефект втрати певної кількості атомів водню гідратною оболонкою. Отриманий результат інтерпретується гідролізом води високовалентними катіонами.

**On the theory of cation hydrolysis in aqueous electrolyte solutions.**

M.F. Holovko, Yu.V. Kalyuzhnyj, M.Yu. Druchok

**Abstract.** The investigation of the cation valency influence on cation hydration shell structure was made. The investigation was made in the framework of integral equation technique using the central force model for description of water. The significant modification of water intramolecular structure in hydration shell of ions of high valency was found, also an effect of some hydrogen atoms loss by hydration shell was discovered too. Drawn results are interpreted as the hydrolysis of water caused by ions of high valency.

## 1. Вступ

При обговоренні ролі води у водних розчинах електролітів вважається, що вода, як розчинник з високою діелектричною проникністю, сприяє дисоціації електроліту на іони та їх гідратацію. Поряд з тим молекули води можуть виступати як  $\sigma$ -донори, реагуючи як нуклеофільні ліганди з високовалентними металічними іонами. Така іон-водна реакція відома як явище гідролізу [1,2], в результаті чого гідратну оболонку іона покидає  $h$  протонів, перетворюючи гідратований іон  $[M(H_2O)_n]^{Z+}$  в сполуку типу  $[MO_nH_{2n-h}]^{(Z-h)+}$ . Число  $h$  є одною з основних характеристик явища гідролізу, відоме в хімічній літературі, як молярне відношення гідролізу. При цьому гідролізно-гідратні структури  $[MO_nH_{2n-h}]^{(Z-h)+}$  називають гідроксоакваіонами при  $h < n$  або оксогідроксоіонами при  $h > n$ .

Явище гідролізу є першим етапом на шляху утворення багатоядерних іонних структур у водних розчинах електролітів, що відіграють важливу роль в багатьох природних та індустральних процесах [2]. Серед них зокрема актуальні екологічні аспекти, обумовлені поширенням радіоактивних трансуранових елементів у водних середовищах, внаслідок аварій на атомних електростанціях. Незважаючи на це, дослідження, направлені на статистично-молекулярне моделювання процесів гідролізу у водних розчинах електролітів практично відсутні.

Останнім часом для моделювання різноманітних властивостей води і водних розчинів електролітів широко використовуються методи комп'ютерного моделювання [3,4]. При цьому для опису молекул води використовуються різноманітні як жорсткі, так і нежорсткі моделі. В рамках жорстких моделей вода розглядається як сукупність жорстко зв'язаних між собою точкових зарядів. При цьому електростатична взаємодія з участю молекул води доповнюється певною неелектростатичною взаємодією. Прикладами таких моделей є модель ST2 [5], МСУ [6], SPC [7], TIP4P [8] та інші. Дані моделі виявилися продуктивними при описі гідратаційної структури іонів, їх впливу на сітку водневих зв'язків та інших характеристик. Однак внаслідок своєї жорсткості вони є повністю непридатними для опису впливу іонів на внутрімолекулярні властивості води, з якими і пов'язане явище гідролізу.

Більше придатними для цієї мети є моделі центральних сил [9–11], в рамках яких молекула води розглядається як суміш атомів кисню і водню з ефективними зарядами. В рамках цієї моделі міжчастинкові взаємодії описуються сферичними парними потен-

ціалами, причому реальна геометрія молекули води забезпечується відповідним вибором потенціалів взаємодії атомів водню між собою, а також з атомами кисню. Комп'ютерні дослідження з використанням моделі центральних сил [11], проведені в групі К. Гейнцінгера [2,12,13] для ряду двовалентних катіонів, показали, що врахування взаємодії іонів з молекулами води веде до збільшення внутрімолекулярної  $OH$  відстані та зменшення величини  $H-O-H$  кута для молекул води в іонній гідратаційній оболонці порівнянно з чистою водою. Так, наприклад, в гідратаційній оболонці іона  $Be^{+2}$  внутрімолекулярна  $OH$  відстань рівна 1.0059Å, а  $H-O-H$  кут рівний  $93.9^\circ$  порівнянно з відповідними величинами 0.976Å і  $100.3^\circ$  для чистої води. Можна сподіватися, що дальше збільшення іон-молекулярної взаємодії внаслідок збільшення валентності катіонів приведе до відриву певної кількості атомів водню з гідратної оболонки, тобто до явища гідролізу. Однак, подібні дослідження, на жаль, не проводились.

Важливою особливістю моделі центральних сил є її відносна простота і сферичний характер міжчастинкової взаємодії, що дозволило використати для її досліджень поряд з технікою комп'ютерного моделювання методику інтегральних рівнянь в гіперланцюжковому наближенні ННС, доповненому різними схемами врахування елементарних діаграм [14–18]. В проведених дослідженнях в основному розглядалась чиста вода, а спроби поширити теорію на водні розчини електролітів стосувались тільки водного розчину кухонної солі, де ефекти гідролізу є несуттєвими.

Виясненню механізму катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів і присвячена дана робота. Для опису води використано модель центральних сил. Це дозволило при виконанні досліджень скористатись технікою інтегральних рівнянь, простішою, порівнянно з технікою комп'ютерного моделювання. Дослідження проведено в рамках модельної системи, яка у випадку одновалентних іонів використовувалась в комп'ютерних моделюваннях водного розчину кухонної солі [19]. Основна увага в роботі зосереджена на дослідженні структури гідратної оболонки катіона, що описується відповідними іон-водними функціями розподілу при безмежному розведенні іонів.

Збільшуючи валентність катіона виявлено ефект втрати певної кількості атомів водню гідратною оболонкою іона при збільшенні його валентності. Отриманий результат інтерпретується як ефект гідролізу води високовалентними катіонами. Показано, що цей ефект несуттєвий для одно- та двовалентних іонів, починає проявлятися в гідратній структурі тривалентних іонів і при дальшому зростанні ва-

лентності катіона стає особливо суттєвим. При цьому відбувається певна модифікація молекул води в гідратній оболонці, що проявляється в збільшенні різниці положення першого максимуму функцій розподілу катіона з киснем і воднем при зростанні валентності іона.

## 2. Модель водного розчину електроліту

Проведені в даній роботі дослідження виконані в рамках моделі, яка у частковому випадку одновалентних іонів, використовувалась в [19] при комп'ютерному моделюванні водного розчину кухонної солі. При цьому маючи на меті з'ясування мікроскопічного механізму гідролізу води, для опису води скористаємось моделлю центральних сил, дещо модифікованою до моделі CF1 в [20]. В цій моделі атоми водню і кисню володіють ефективними зарядами  $q_H = 0.32983e$ ,  $q_O = -2q_H$ , де  $e$ -елементарний електричний заряд, і взаємодіють через парні потенціали

$$\begin{aligned} U_{OO}(r) &= \frac{144.538}{r} + \frac{26758.2C_1}{r^{8.8591}} - 0.25e^{-4(r-3.4)^2} - 0.25e^{-1.5(r-4.5)^2}, \\ U_{HH}(r) &= \frac{36.1345}{r} + \frac{18}{1 + e^{40(r-2.05C_2)}} - 17e^{-7.62177(r-1.45251)^2}, \\ U_{OH}(r) &= -\frac{72.269}{r} + \frac{6.23403}{r^{9.19912}} - \frac{10}{1 + e^{40(r-1.05)}} - \\ &- \frac{4}{1 + e^{5.49305(r-2.2)}} \end{aligned} \quad (1)$$

які вибрані таким чином, що вони відтворюють геометрію та дипольний момент молекули, а також тетраедричну конфігурацію води, сформовану водневими зв'язками. В CF1  $C_1 = 0.9$ ,  $C_2 = 1/1.025$ . При цьому відстань вимірюється в  $\text{Å}$ , а енергія в ккал/моль.

Взаємодія іонів  $M^+ = Na^+$  та  $Cl^-$  з водою описується відповідно потенціалами [19]:

$$\begin{aligned} U_{M^+O}(r) &= U_{M^+O}^{(кул)}(r) - \frac{36.677}{r^2} + 116862 e^{-4.526r} \\ U_{M^+H}(r) &= U_{M^+H}^{(кул)}(r) + \frac{7.479}{r^2} + 99545 e^{-7.06r} \\ U_{Cl^-O}(r) &= U_{Cl^-O}^{(кул)}(r) - \frac{26.594}{r^2} + 90670 e^{-3.21r} \\ U_{Cl^-H}(r) &= U_{Cl^-H}^{(кул)}(r) + 45.134 \cdot 10^{24} e^{-34r} \end{aligned} \quad (2)$$

де як і для потенціалів (1) відстань вимірюється в  $\text{Å}$ , а енергія в

ккал/моль. В (2) окремо виділено кулонівську складову:

$$U_{\alpha\beta}^{(кул)}(r) = \frac{331.67 \cdot Z_\alpha Z_\beta}{r} \quad (3)$$

де  $Z_{M^+} = 1$   $Z_{Cl^-} = -1$ .

З метою вивчення явища гідролізу в даній роботі ми зупинимось на модельній системі, яка відрізняється від водного розчину солі  $NaCl$  зміною валентності металічного іона.

## 3. Метод інтегральних рівнянь

Розрахунок кореляційних функцій базується на методиці розв'язку інтегральних рівнянь типу Орнштейна-Церніке (OZ):

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\eta} \rho_{\eta} \int c_{\alpha\eta}(r_{13}) \cdot h_{\eta\beta}(r_{32}) dr_3 \quad (4)$$

де  $h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$  - парна кореляційна функція взаємодії між частинками сортів  $\alpha$  і  $\beta$ ,  $\rho_{\eta}$  - густина частинок сорту  $\eta$ .

В розглядуваному випадку модель включає чотири сорти іонів: кисню  $O^{2-}$ , водню  $H^+$  та іонів  $M^{Z+}$  та  $Cl^-$ .

При безмежному розведенні іонів система інтегральних рівнянь розпадається на підсистему інтегральних рівнянь, що описують відповідно чисту воду

$$\begin{aligned} h_{OO}(r_{12}) &= c_{OO}(r_{12}) + \rho_O \int c_{OO}(r_{13}) \cdot h_{OO}(r_{32}) dr_3 + \\ &+ \rho_H \int c_{OH}(r_{13}) \cdot h_{HO}(r_{32}) dr_3 \\ h_{OH}(r_{12}) &= c_{OH}(r_{12}) + \rho_O \int c_{OO}(r_{13}) \cdot h_{OH}(r_{32}) dr_3 + \\ &+ \rho_H \int c_{OH}(r_{13}) \cdot h_{HH}(r_{32}) dr_3 \\ h_{HH}(r_{12}) &= c_{HH}(r_{12}) + \rho_O \int c_{HO}(r_{13}) \cdot h_{OH}(r_{32}) dr_3 + \\ &+ \rho_H \int c_{HH}(r_{13}) \cdot h_{HH}(r_{32}) dr_3 \end{aligned} \quad (5)$$

гідратну оболонку катіона

$$h_{MO}(r_{12}) = c_{MO}(r_{12}) + \rho_O \int c_{MO}(r_{13}) \cdot h_{OO}(r_{32}) dr_3 +$$

$$\begin{aligned}
& + \rho_H \int c_{MH}(r_{13}) \cdot h_{HO}(r_{32}) dr_3 \\
h_{MH}(r_{12}) & = c_{MH}(r_{12}) + \rho_O \int c_{MO}(r_{13}) \cdot h_{OH}(r_{32}) dr_3 + \\
& + \rho_H \int c_{MH}(r_{13}) \cdot h_{HH}(r_{32}) dr_3
\end{aligned} \quad (6)$$

гідратну оболонку аніона

$$\begin{aligned}
h_{CIO}(r_{12}) & = c_{CIO}(r_{12}) + \rho_O \int c_{CIO}(r_{13}) \cdot h_{OO}(r_{32}) dr_3 + \\
& + \rho_H \int c_{CIH}(r_{13}) \cdot h_{HO}(r_{32}) dr_3 \\
h_{CIH}(r_{12}) & = c_{CIH}(r_{12}) + \rho_O \int c_{CIO}(r_{13}) \cdot h_{OH}(r_{32}) dr_3 + \\
& + \rho_H \int c_{CIH}(r_{13}) \cdot h_{HH}(r_{32}) dr_3
\end{aligned} \quad (7)$$

де  $\rho_H, \rho_O$  - відповідно густини атомів водню і кисню в системі.

$$\rho_H = 2\rho_O \quad (8)$$

Як видно з цих рівнянь, опис гідратної оболонки іона виражається через кореляційні функції чистої води, а іон-іонні функції розподілу при безмежному розведенні іонів через кореляційні функції, що описують структуру гідратних оболонок іонів.

Для розв'язання інтегральних рівнянь повинна бути використана умова замикання, яка в точному вигляді має форму гіперланцюжкового наближення:

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}(r) + t_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\} - t_{\alpha\beta}(r) - 1 \quad (9)$$

де  $t_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)$ .

Функції  $B_{\alpha\beta}(r)$  враховують безмежну суму елементарних місткових діаграм і власне із способом їх задання і пов'язані різні наближення в теорії інтегральних рівнянь. Для води в рамках моделі центральних сил врахування цих функцій є суттєвим при застосуванні теорії інтегральних рівнянь. Нехтування цими діаграмами веде до звичайного гіперланцюжкового наближення, яке є зовсім некоректним порівняно з даними комп'ютерного моделювання [21]. В роботі [14] для опису вкладу від функцій  $B_{\alpha\beta}(r)$  для води було використано відповідні функції моделі твердих сфер. Пізніше в [15] ці результати були покращені з метою більш коректного опису внутрімолекулярної частини функції розподілу  $g_{HH}(r)$ . Однак, незважаючи

на успіх цього підходу при описі води, розрахунок функцій  $B_{\alpha\beta}(r)$  на основі даних комп'ютерного моделювання для кореляційних функцій  $g_{\alpha\beta}(r)$  показав, що функції  $B_{\alpha\beta}(r)$  мають різні знаки [22]. Зокрема, функції  $B_{OO}(r)$  і  $B_{HH}(r)$ , як і в моделі суміші твердих сфер [14], є негативними, тоді як функція  $B_{OH}$  є протилежного знаку. Більш детально ці функції були досліджені в роботі [17]. Отримані при цьому результати для функцій  $B_{\alpha\beta}(r)$  для моделі CF1 були надані нам Гайметом і представлені на Рис. 3 для температури 25°C і густини води 1г/см<sup>3</sup>. З їх допомогою бінарні функції розподілу чистої води розраховуються на основі експоненційної формули

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}(r) + t_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\} \quad (10)$$

Розв'язок системи рівнянь OZ+HNC проводиться методом прямих ітерацій Пікарда, що передбачає уникнення розрахунку інтегралів згортки в (4) переходом в  $k$ -простір. Така процедура повинна супроводжуватися "вкороченням" кулонівської взаємодії для успішного інтегрування, а саме:

$$U_{\alpha\beta}^{sh}(r) = U_{\alpha\beta}(r) - U_{\alpha\beta}^l(r). \quad (11)$$

Далекосяжна частина береться у вигляді:

$$U_{\alpha\beta}^l(r) = \frac{331.67 \cdot Z_\alpha Z_\beta \cdot \text{erf}(\lambda r)}{r}, \quad (12)$$

де  $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$  - функція помилок, що має Фур'є образ

$$\hat{U}_{\alpha\beta}^l(k) = 4\pi \frac{331.67 \cdot Z_\alpha Z_\beta \cdot \exp(-k^2/4\lambda^2)}{k^2} \quad (13)$$

Тобто кулонівська взаємодія проінтегрована аналітично.

Розбиття потенціалу на короткосяжну та далекосяжну частини веде до відповідного розбиття кореляційних функцій:

$$c_{\alpha\beta}^{sh}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \beta U_{\alpha\beta}^l(r) \quad (14)$$

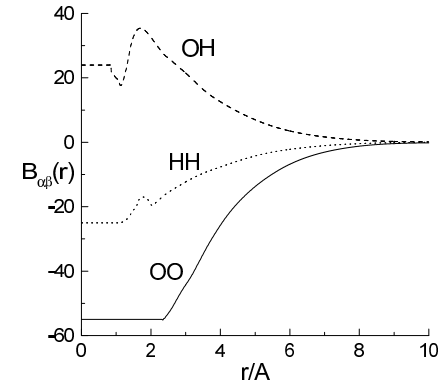


Рис. 1. Місткові діаграми для води при нормальних умовах.

$$t_{\alpha\beta}^{sh}(r) = t_{\alpha\beta}(r) - \beta U_{\alpha\beta}^l(r) \quad (15)$$

Відповідно замикання (9) набере вигляду:

$$c_{\alpha\beta}^{sh}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}^{sh}(r) + t_{\alpha\beta}^{sh}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\} - t_{\alpha\beta}^{sh}(r) - 1. \quad (16)$$

Оцінка збіжності ітеративного процесу проводиться оцінкою параметра розбіжності результатів розв'язку з двох послідовних ітерацій ( $n$  і  $n+1$ ):

$$S = \sum_{\alpha,\beta} \int_0^{\infty} |t_{\alpha\beta}^{(n+1)}(r) - t_{\alpha\beta}^{(n)}(r)|^2 dr \quad (17)$$

Отримані таким чином функції розподілу для води добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання і представлені на Рис. 3. Основні характеристики цих функцій подані в таблиці 1.

Табл. 1. Основні характеристики бінарних функцій розподілу води.

	$r_{max1}, \text{Å}$	$g(r_{max1})$	$r_{min1}, \text{Å}$	$g(r_{min1})$	$r_{max2}, \text{Å}$	$g(r_{max2})$
OO	2.790	3.122	3.275	0.556	4.648	1.236
OH	0.967	46.746	1.169	0.000	1.870	1.421
HH	1.486	4.619	1.908	0.000	2.130	1.999

При цьому перший пік в  $g_{OO}(r)$  відповідає за розподіл найближчих молекул води навколо даної. Другий пік свідчить про наявність тетраедрично впорядкованої сітки в рідині. Для  $g_{OH}$  гострий і малорозмитий перший пік для CF1 моделі виникає виключно за рахунок  $O-H$  зв'язків в межах одної молекули води. Другий пік в  $g_{OH}(r)$  відповідає  $O-H$  зв'язку між атомами різних молекул. В  $g_{HH}(r)$  такий же перший пік також свідчить про  $H-H$  зв'язок в межах одної молекули.

Функції  $h_{\alpha\beta}(r)$  для чистої води згідно (6) і (7) є вихідними для розрахунку іон-водних функцій розподілу при безмежному розведенні іонів. На жаль, будь-які дані про елементарні діаграми для

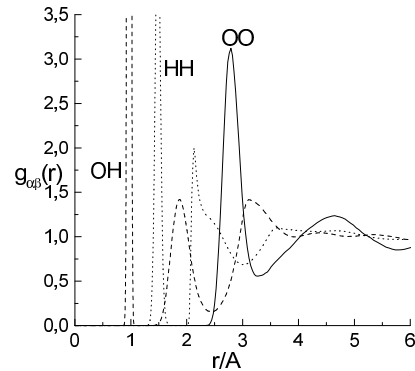


Рис. 2. Бінарні функції для води при нормальних умовах.

іон-водних функцій розподілу відсутні, тому ми, як і в [16] для водного розчину солі NaCl, при розрахунку іон-водних функцій розподілу вкладом елементарних діаграм знехтуємо, покладаючи  $B_{\alpha\beta}(r) = 0$ .

В результаті іон-молекулярні функції розподілу при безмежному розведенні іонів представляються в експонентній формі

$$g_{\alpha\beta}(r) = e^{-\beta U_{\alpha\beta}(r) + t_{\alpha\beta}(r)}, \quad (18)$$

і розраховуються згідно рівнянь (6)-(9).

#### 4. Результати та висновки

На основі описаної вище методики були розраховані бінарні функції розподілу катіона з киснем та воднем молекули води  $g_{MO}(r)$  і  $g_{MH}(r)$  при різних значеннях валентності катіона  $Z+$  від 1 до 6. На додаток були розраховані також біжучі координаційні числа  $n_{\alpha\beta}(r)$ :

$$n_{M\alpha}(r) = 4\pi\rho_{\alpha} \int_0^r R^2 g_{M\alpha}(R) dR, \quad (19)$$

що описують кількість атомів сорту  $\alpha$  (кисню або водню в даному випадку), що знаходяться в межах сфери радіуса  $r$ , в центрі якої знаходиться катіон  $M$ .  $\alpha$ , в даному випадку, це або кисень ( $\alpha = O$ ), або водень ( $\alpha = H$ ).

Отримані результати представлені на Рис. 3. Відповідні результати для біжучих координаційних чисел представлені на Рис. 4.

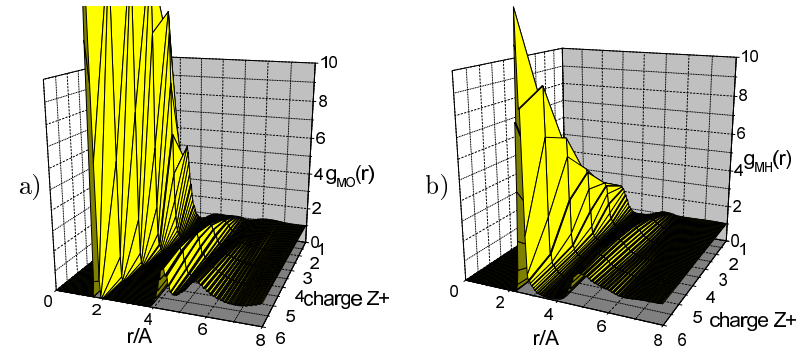


Рис. 3. Бінарні функції для розподілу а) атомів кисню б) атомів водню в гідратній оболонці катіона в залежності від його валентності.

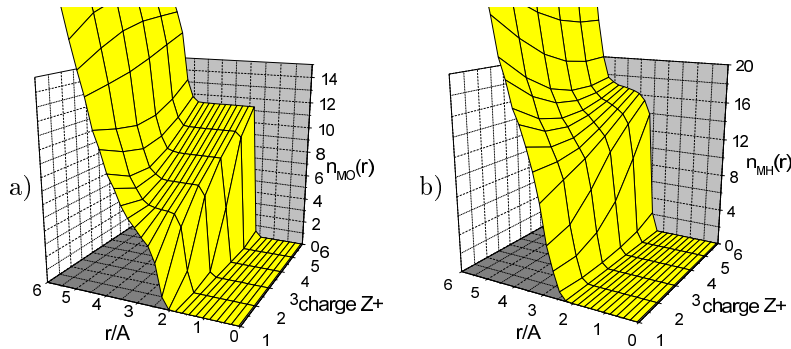


Рис. 4. Біжучі координаційні числа для розподілу а) атомів кисню б) атомів водню в гідратній оболонці катіона в залежності від його валентності.

Основні результати Рис. 3 та Рис. 4 представлені також в таблиці 2. Серед них: положення та величина першого максимуму бі-

Табл. 2. Основні характеристики структури гідратної оболонки катіона.

	$r_{max}, \text{Å}$	$g(r_{max})$	$r_{min}, \text{Å}$	$n(r_{min})$
$M^+O$	2.29	5.005	3.095	5.557
$M^+H$	2.857	2.311	3.49	14.438
$M^{2+}O$	2.11	12.619	2.85	5.856
$M^{2+}H$	2.857	3.074	3.287	12.135
$M^{3+}O$	1.954	26.121	2.745	7.005
$M^{3+}H$	2.801	4.417	3.22	12.19
$M^{4+}O$	1.878	43.612	2.638	8.367
$M^{4+}H$	2.74	6.519	3.158	13.19
$M^{5+}O$	1.804	64.388	2.586	9.815
$M^{5+}H$	2.69	9.273	3.158	14.75
$M^{6+}O$	1.733	98.006	2.534	11.319
$M^{6+}H$	2.586	12.807	3.095	16.21

нарних функцій, положення їх першого мінімуму та значення координаційних чисел, що йому відповідають. Як бачимо, для іона  $Na^+$  ( $Z = 1$ ) координаційне число  $n_{NaO}(r_{min}) \approx 5.6$ , що відповідає даним комп'ютерного моделювання. Із збільшенням валентності катіона перший максимум функції  $g_{MO}(r)$  зсувається в область менших відстаней, набуваючи при цьому все більше  $\delta$ -подібної форми, що свідчить про більш чітку структуру гідратної оболонки іона. При цьому в області першого мінімуму  $g_{MO}(r_{min}) \approx 0$ , в результаті чого

функція  $n_{MO}(r)$  в цій області має форму плато, що розширюється з ростом валентності катіона. Як і повинно бути, величина  $n_{MO}(r_{min})$  з ростом валентності збільшується. Зауважимо також, що із збільшенням валентності все більш чітким стає другий максимум, що відповідає другій гідратній оболонці іона, яка на відміну від першої є сильно розмитою. Із збільшенням валентності формується також слабкий третій максимум.

Достатньо широкий максимум функції  $g_{NaH}(r)$ , як відмічалось [16], пов'язаний з суперпозицією двох максимумів, що відповідають двом різним атомам водню в молекулі води. Із збільшенням валентності іона перший максимум функції  $g_{MH}(r)$  стає більш чітко вираженим, його положення стає близьким до положення першого мінімуму функції  $g_{MO}(r)$  і знаходиться в області, де  $g_{MO}(r) = 0$ . Проте ширина першого максимуму  $g_{MH}(r)$  при цьому зростає, оскільки положення першого максимуму  $g_{MH}(r)$  зсувається в область менших відстаней, а положення її першого мінімуму - в область більших відстаней. Отримані результати обумовлені зміною внутрімолекулярної структури води в гідратній оболонці катіона, зокрема збільшенням  $OH$  відстані в молекулі води, що відомо для двовалентних іонів з результатів комп'ютерного моделювання [12,13]. Більш наочно ці зміни можуть бути охарактеризовані різницею величинами

$$\begin{aligned} \Delta r_{min} &= r_{min}^{M^{Z+}H} - r_{min}^{M^{Z+}O} \\ \Delta r_{max} &= r_{max}^{M^{Z+}H} - r_{max}^{M^{Z+}O}, \end{aligned} \quad (20)$$

що представлені на Рис. 5 та в таблиці 3, з яких видно, що із збільшенням валентності катіона  $\Delta r_{max}$  і  $\Delta r_{min}$  зростають.

Найбільш важливими з точки зору розуміння катіонного гідролізу є співвідношення між координаційними числами  $n_{MO}(r_{min})$  і  $n_{MH}(r_{min})$ , які виразимо через величину

$$\hat{h} = 2n_{MO}(r_{min}) - n_{MH}(r_{min}), \quad (21)$$

що в певному сенсі зв'язана з молярним відношенням гідролізу  $h$ .

Залежність числа  $\hat{h}$  від валентності катіона представлена в таблиці 3 та на Рис. 6.

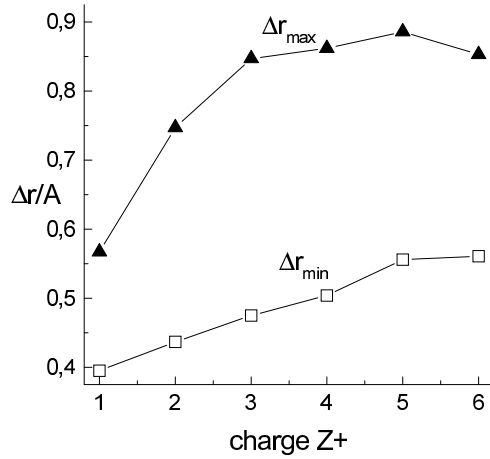
Рис. 5. Залежність різницевої величини  $\Delta r$  від валентності катіона.

Табл. 3. Вплив валентності катіона на параметри гідратної оболонки.

	$\Delta r_{min}, \text{A}$	$\Delta r_{max}, \text{A}$	$\hat{h}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\mu, \text{ккал/моль}$
$M^+$	0.395	0.567	-3.324	-1609	-1532
$M^{2+}$	0.437	0.747	-0.423	-2025	-1741
$M^{3+}$	0.475	0.847	1.82	-2739	-2101
$M^{4+}$	0.504	0.862	3.544	-3769	-2623
$M^{5+}$	0.556	0.886	4.88	-5136	-3316
$M^{6+}$	0.561	0.853	6.428	-6860	-4188

При відсутності гідролізу величина  $h$  повинна дорівнювати нулю. Однак згідно наших розрахунків для одно- та двовалентних катіонів  $\hat{h} < 0$ , що обумовлено вкладом в  $n_{MH}(r_{min})$  атомів водню не тільки першої, а й другої гідратної оболонки. Тим не менше, вже для тривалентних катіонів  $\hat{h} > 0$ , що засвідчує певну втрату атомів водню гідратними оболонками катіона. Із збільшенням валентності все більше атомів водню покидає гідратну оболонку катіона. Так для п'ятивалентних  $\hat{h} \approx 4.9$ , для шестивалентних  $\hat{h} \approx 6.4$ . Таким чином збільшення валентності катіона приводить до збільшення електростатичної взаємодії його з молекулами води, в результаті чого атоми водню молекул води в гідратній оболонці можуть її покидати.

Зауважимо, що насправді гідратну оболонку катіона покидає більше за  $\hat{h}$  число протонів, оскільки в  $\hat{h}$  включена також деяка

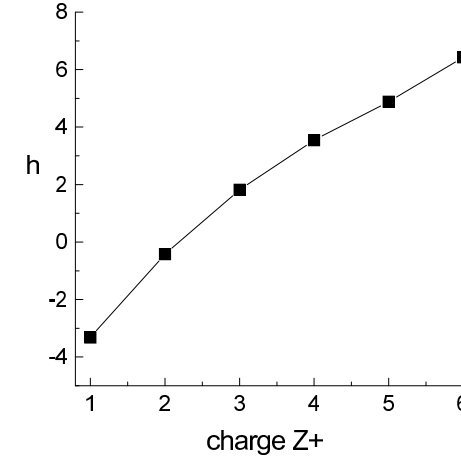


Рис. 6. Вплив валентності катіона на кількість втрачених атомів водню гідратною оболонкою внаслідок гідролізу.

частка атомів водню з другої гідратної оболонки катіона.

Зауважимо також, що із збільшенням валентності катіона функція  $g_{MH}(r)$  має все більш чіткий другий максимум, положення якого знаходиться в області другого мінімуму функції  $g_{MO}(r)$ .

На основі отриманих іон-водних функцій розподілу були розраховані енергія сольватації іона

$$E_M^{solv} = 4\pi \sum_{\alpha=O,H} \rho_{\alpha} \int_0^{\infty} r^2 g_{M\alpha}(r) U_{M\alpha}(r) dr \quad (22)$$

та зміна хімічного потенціалу при розчиненні катіона  $M$ , яка в рамках ННС-наближення визначається згідно формули:

$$\mu_M^{ex} = 2\pi kT \sum_{\alpha=O,H} \rho_{\alpha} \int_0^{\infty} r^2 [h_{M\alpha}^2(r) - g_{M\alpha}(r) c_{M\alpha}(r) - c_{M\alpha}(r)] dr \quad (23)$$

Отримані результати для  $E_M^{solv}$  і  $\mu_M^{ex}$  приведені в таблиці 3 та на Рис. 4, з яких видно, що обидві ці величини є від'ємними по знаку і із збільшенням валентності катіона по абсолютній величині зростають. При цьому  $\mu_M^{ex} > E_M^{solv}$ , оскільки  $\mu_M^{ex}$  включає також позитивний вклад, обумовлений роботою по утворенню порожнини для катіона у водному середовищі.

Представлені результати є першим систематичним дослідженням впливу валентності катіона на структуру його гідратної оболонки виконаним з допомогою техніки інтегральних рівнянь в теорії рідин. Опис впливу структури води виконано в рамках моделі центральних сил з використанням гіперланцюжкового наближення доповненого вкладом елементарних діаграм параметризованих таким чином, що вони коректно описують структуру чистої води. Отримано ефект втрати певної кількості атомів водню гідратною оболонкою катіона, який помітно проявляється для три- і більше валентних іонів. Обговорюється зв'язок отриманого результату з ефектом гідролізу води високовалентними іонами. Виявлена також значна модифікація внутрімолекулярної структури молекул в гідратній оболонці іона, яка проявляється в збільшенні різниці положень першого максимуму функцій розподілу  $g_{MO}(r)$  і  $g_{MH}(r)$  при переході до більш валентних іонів.

Дана робота виконана в рамках проекту INTAS-Ukraine (грант INTAS-Ukraine-95-0133). Автори висловлюють вдячність професору А. Гаймету за надання результатів для елементарних діаграм для чистої води, використаних в проведених дослідженнях.

## Література

1. C.F. Baes, R.E. Mesmer. The hydrolysis of Cations. Wiley Interscience, New York, 1976.
2. M.F. Holovko. Cond. Matt. Phys., 1997, vol. 12, p. 57.
3. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. Основы физики воды. Киев, Наукова думка, 1991.
4. K. Heinzinger. In: Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids ed. by C.R.A. Catlow, S.C. Parker, M.P. Allen, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
5. F.H. Stillinger, A. Rahman. J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 1545.

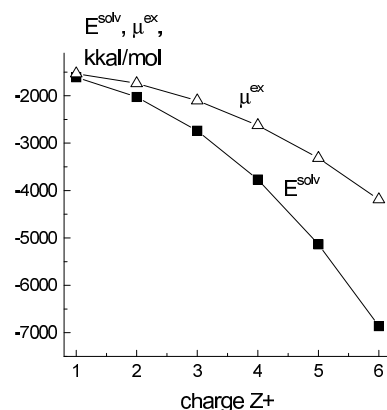


Рис. 7. Залежності енергії сольватації та зміни хімічного потенціалу катіона від його заряду.

6. O. Matzuoka, E. Clementi, M. Yoshimine. J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 1351.
7. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans. In: Intermolecular Forces, ed. by B. Pullmann, Reidel, Dordrecht, 1981.
8. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein. J. Chem. Phys., 1983, vol. 79, p. 926.
9. H.L. Lemberg, F.H. Stillinger. J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 1677.
10. F.H. Stillinger, A. Rahman. J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, p. 666.
11. P. Bopp, G. Jansco, K. Heinzinger. Chem. Phys. Lett., 1983, vol. 98, p. 129.
12. M.M. Probst, E. Spohr, K. Heinzinger, P. Bopp. Molecular Simulation, 1991, vol. 7, p. 43.
13. K. Heinzinger, H. Schafer. Cond. Matt. Phys., 1999, vol. 2, No 2 (18), p. 273.
14. T. Jchiye, A.D.J. Haymet. J. Chem. Phys., 1988, vol. 89, p. 4315.
15. M. Vossen, F. Fortsmann. J. Chem. Phys., 1994, vol. 101, p. 2379.
16. M. Vossen, F. Fortsmann. Mol. Phys., 1995, vol. 86, No 6, p. 1493.
17. D.M. Duh, D. N. Perera, A.D.J. Haymet. J. Chem. Phys., 1995, vol. 102(9), p. 3736.
18. M. Vossen, F. Fortsmann, A. Kramer. Cond. Matt. Phys., 1997, No 9, p. 137.
19. G. Jansco, K. Heinzinger and P. Bopp. Z. Naturforsch, 1985, vol. 40a, p. 1235.
20. A. Nyberg, A.D.J. Haymet. In: Structure and Reactivity in Aqueous Solution, ed. by D. Trular and C. Kramer, American Chem. Soc., New York, 1994.
21. R.A. Thuraisingham, H.L. Friedman. J. Chem. Phys., 1983, vol. 78, p. 5772.
22. A.D. Trokhymchuk, M.F. Holovko, E. Spohr, K. Heinzinger. Mol. Phys., 1992, vol. 77, p. 903.



Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Мирослав Федорович Головка  
Юрій Володимирович Калюжний  
Максим Юрійович Дручок

ДО ТЕОРІЇ КАТІОННОГО ГІДРОЛІЗУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ  
ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Роботу отримано 24 листопада 1999 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії розчинів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені