

К 541.12.13 8: 621.357

К.М. Элькинд, И.Г. Трунова

СВЯЗЬ ГИДРАТАЦИИ С ЯВЛЕНИЯМИ ПЕРЕНОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Рассмотрена связь электропроводности, диффузии и вязкого течения с величиной энергии гидратации в водных растворах электролитов. Показано, что сопротивление движению, как ионов, так и растворов в целом находится в обратной зависимости от энергии гидратации. Найдены количественные соотношения между этими параметрами.

Ключевые слова: гидратация, растворы электролитов, электропроводность, диффузия, вязкое течение.

Явления переноса в водных растворах электролитов (электропроводность, диффузия и вязкое течение) представляют значительный интерес, как в теоретическом плане, так и с точки зрения реализации химических, электрохимических, биологических и многих других процессов. Изучению явлений переноса посвящен целый ряд экспериментальных и теоретических работ, детальный обзор которых дан в работах многих авторов [1,2]. Однако следует отметить, что влияние на процессы переноса такого важного фактора, как гидратация недостаточно полно освещено в существующих теориях и методах расчёта.

При рассмотрении явлений переноса в растворах электролитов часто используют закон Стокса, связывающий скорость V , с которой сфера радиуса r двигается в среде с вязкостью η под действием приложенной силы f [1,2]:

$$V = f/6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r. \quad (1)$$

Это уравнение хорошо выполняется, когда радиус движущихся частиц велик по сравнению с радиусом частиц среды. Применение этого уравнения для расчёта эквивалентной электропроводности в бесконечно разбавленных растворах λ_i° приводит к уравнению [1,2]:

$$\lambda_i^\circ = q_i \cdot F/6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r, \quad (2)$$

где F - число Фарадея, q_i - заряд иона, η - вязкость жидкости.

Эквивалентная электропроводность λ^0 служит основой для вывода уравнений, применимых для растворов с конечной концентрацией электролитов [1,2]:

$$\lambda = \lambda^0 - \lambda_p - \lambda_s, \quad (3)$$

где λ_p и λ_s - члены, учитывающие влияние релаксационного и электрофоретического эффектов [1].

Аналогичные выражения, в основе которых используют параметры, характеризующие бесконечно разбавленные растворы, существуют для вязкого течения (уравнение Джонса – Дола) [1]:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc, \quad (4)$$

где η_r – относительная вязкость; η и η_0 – соответственно вязкости раствора электролита и чистого растворителя; A и B – коэффициенты; c – концентрация.

Для процесса диффузии используют уравнение Онзагера – Фуосса [1]:

$$D = (D_0 + \Delta_1 + \Delta_2) \cdot \left[1 + \frac{\partial \ln y^{\pm}}{\partial \ln c} \right], \quad (5)$$

где Δ_1 и Δ_2 - электрофоретические поправки, которые являются сложными функциями температуры, концентрации c , ионной силы раствора, валентности, чисел переноса анионов t_a и катионов t_c и других величин, характеризующих перенос ионов, D и D_0 – коэффициенты диффузии и самодиффузии, соответственно, γ – коэффициент активности.

Целью настоящей работы является на основе имеющегося фактического и справочно-го материалов уточнить влияние энергии гидратации на протекание явлений переноса. С целью исключения влияния других факторов на процессы переноса в настоящем сообщении рассматриваются только бесконечно разбавленные растворы.

Использование в уравнении 2 значений кристаллографических радиусов приводит к величинам λ_i^0 , существенно отличающихся от экспериментальных значений. Чтобы это уравнение оказалось применимым к растворам электролитов, радиусам ионов приписывают значения r_{st} , которые носят название «стоксовских» или гидродинамических радиусов r_{st} , и значительно отличаются по величине от кристаллографических радиусов r_{cr} (табл. 1).

Наименьшие значения электропроводности и коэффициента диффузии отмечаются для ионов с большой энергией гидратации (таблица 2). К таким ионам относятся Li^+ , Na^+ , F^- и ряд других ионов. Все они имеют r_{st} больше r_{cr} , что обычно объясняют наличием значительной гидратной оболочки. Но к ионам Cs^+ , Rb^+ , Cl^- и др., у которых r_{st} меньше r_{cr} такое объяснение не подходит. Поэтому «стоксовские» радиусы следует рассматривать не в качестве реального физического параметра, а всего лишь как своего рода гидродинамические эквиваленты, и что именно такими радиусами должны обладать ионы, чтобы к их движению можно было применить уравнение Стокса.

Таблица 1

Гидродинамические и кристаллографические радиусы некоторых ионов

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
$r_{st} \times 10^{10} \text{М}[1]$	2,36	1,80	1,21	1,16	1,15	1,68	1,20	1,16	1,15
$r_{cr} \times 10^{10} \text{М}[2]$	0,68	0,97	1,33	1,48	1,69	1,36	1,81	1,96	2,20
Ион	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Be^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	La^{3+}
$r_{st} \times 10^{10} \text{М}[1]$	3,07	3,45	3,09	2,87	4,06	3,4	3,24	4,42	3,93
$r_{cr} \times 10^{10} \text{М}[2]$	1,04	0,74	1,13	1,35	0,68	0,83	0,70	0,57	1,14

Несмотря на свою неопределенность, «стоксовские» радиусы ионов используют для дифференциации ионов по степени их сольватации и наряду с кристаллографическими радиусами ионов r_{cr} , используют при рассмотрении процессов переноса в бесконечно разбавленных растворах, а также в растворах с неводными растворителями.

Косвенным образом (через λ_i^0) «стоксовский» радиус входит и в уравнение коэффициента диффузии D_i^0 для бесконечно разбавленных растворов [1, 2]:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0. \quad (6)$$

Скорость диффузии ионов в растворе, как и в случае электропроводности, возрастает с увеличением радиуса иона (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2
Параметры гидратации и процессов переноса некоторых ионов
в бесконечно разбавленных водных растворах

Ионы	λ_i^0 , Ом ⁻¹ · м ² · моль ⁻¹ [3]	$D_0 \times 10^9$, м ² /с [3]	$-\Delta H_h$ кДж/моль [4,5]	$-\Delta H_h/r_{st}$ $\times 10^{10}$, Н	$-\Delta H_h/lz$ $\times 10^{10}$, Н
Li ⁺	38,68	1,033	531	37	42,8
Na ⁺	50,28	1,338	423	38	30,1
K ⁺	73,5	1,962	339	45	21,7
Rb ⁺	77,5	2,00	314	43,9	18,4
Cs ⁺	77,2	2,06	280	39	15,2
F ⁻	55,4	1,48	485	47	29,6
Cl ⁻	76,3	2,04	361	49	18,9
Br ⁻	78,4	2,05	330	45,6	18,0
I ⁻	76,9	2,09	289,9	45,8	13,5
1/2Ca ²⁺	59,5	0,79	1616	87	112
1/2Mg ²⁺	53,06	0,71	1959	94,5	154
1/2Sr ²⁺	59,5	0,79	1503	80,7	100
1/2Ba ²⁺	63,64	0,86	1339	78	82
1/2Be ²⁺	45,0	0,65	2514	102	204
1/2Zn ²⁺	53,5	0,71	2075	98	164
1/2Ni ²⁺	54,0	0,72	2138	104,5	165
1/2Cu ²⁺	56,6	0,75	2130	109,2	171
1/2Pb ²⁺	70,0	0,93	1515	96,4	132
1/3Al ³⁺	63,0	0,56	4707	173	404
1/3La ³⁺	69,7	0,62	3332	143,5	221,3
1/3In ³⁺	53,6	0,48	4159	136	377
1/3Fe ³⁺	68,0	0,60	4420	182	389

В условиях, когда на ион действует постоянное внешнее электрическое поле, скорость движения ионов как при электромиграции, так и при диффузии (при одинаковом заряде ионов) должна бы уменьшаться не только с ростом радиуса, но и с увеличением массы ионов. Однако, измерения показывают, что электропроводность и коэффициент диффузии существенно больше именно для ионов с большими размерами и массой (рис. 1).

Массы ионов рубидия и цезия (85,4 и 132,9 соответственно) значительно превышают массу лития (6,9), но электропроводность этих ионов практически в два раза больше. В таком случае следовало бы предположить, что литий переносит количество молекул воды в 1,5-2 раза больше его числа гидратации равное 5-8 [5], включая первичную и вторичную гидратные оболочки. К аналогичным выводам приводит и рассмотрение зависимости λ_i^0 от кристаллографического радиуса для двухвалентных катионов (рис. 1).

Ионы с большой молекулярной массой должны иметь соответственно и большие размеры. Если принять, что движение ионов происходит по вакансиям или т.н. «дыркам» [6], то для перемещения ионов большего размера потребуется не только «дырка» соответствующих размеров, но и значительная энергия для её образования. Эти, а также и другие факты одно-

значно указывают на то, что разница в скоростях перемещения ионов определяется другими параметрами и уравнение Стокса не может объяснить все особенности движения ионов в водных растворах, электролитов.

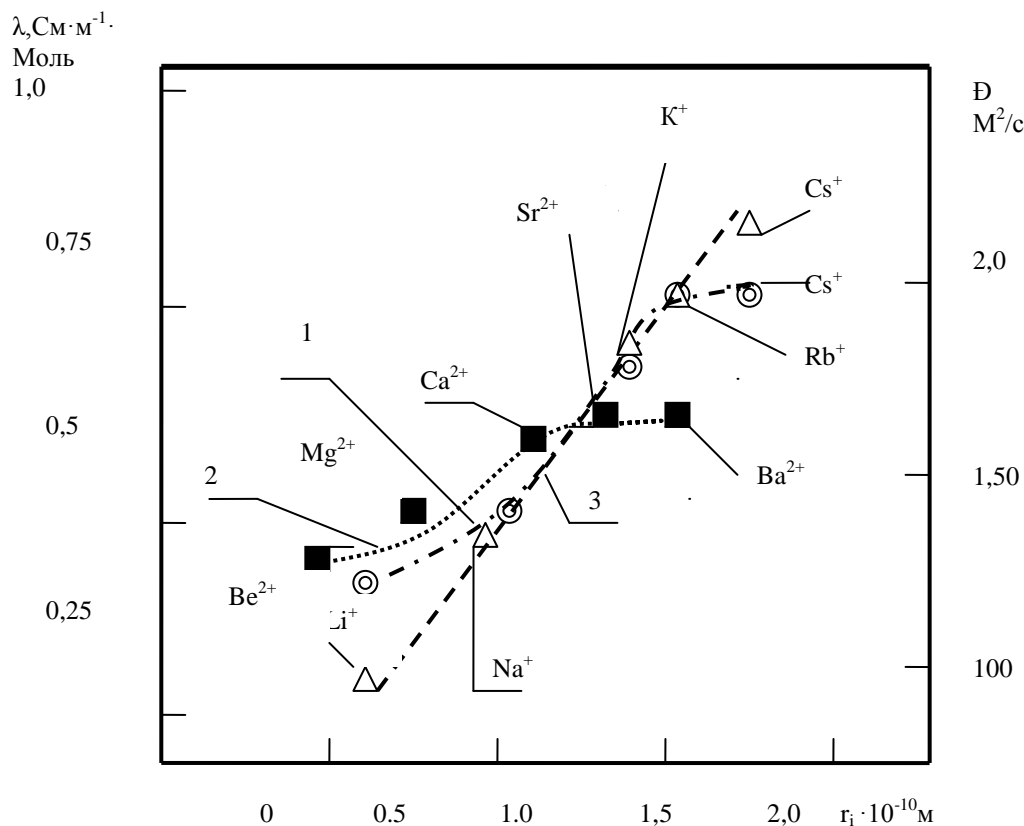


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности (кривая 1 для одновалентных ионов, кривая 2 - для двухвалентных ионов) и коэффициента диффузии (кривая 3) от кристаллографического радиуса ионов

Энтальпия гидратации характеризует все изменения в растворе, связанные с растворением ионогенных веществ, в том числе, и величину силу связи иона с молекулами растворителя. Из данных табл. 2 следует, что зависимость ионной электропроводности и коэффициента диффузии от энтальпии гидратации носит обратный характер и близка к прямолинейной. При наложении внешнего силового поля движение ионов происходит в соответствии с величиной и направлением этого поля и сопровождается разрывом связей между ионами и молекулами растворителя. Это позволяет заключить, что сила сопротивления движению ионов связана с гидратацией.

Из данных таблицы 2 следует, что ионам с большей энергией гидратации соответствуют и большие значения «стоксовских» радиусов. При этом изменение этих величин, как в ряду щелочных металлов, так и в ряду галогенов носит практически одинаковый характер.

Увеличение заряда иона ведёт к пропорциональному увеличению отношения $\Delta H_h/r_{st}$ (в пересчете на один ион) имеющего размерность силы, и которое по своему физическому смыслу должно характеризовать сопротивление движению иона. Отношение $\Delta H_h/r_s$ для однозарядных ионов составляет $\sim (36-50) \cdot 10^{-10} \text{ Н}$. Для двухвалентных ионов величина отношения $\Delta H_h/r_{st}$ примерно в два раза больше, чем для одновалентных ионов и находится в интервале $(80-105) \cdot 10^{-10} \text{ Н}$. Для трехвалентных ионов значение $-\Delta H_h/r_{st}$ находится в пределах $(140-180) \cdot 10^{-10} \text{ Н}$, то есть практически в три раза больше, чем для одновалентных. Частное от деления энергии гидратации на валентность и радиус иона $-\Delta H_h/zr_{st}$ по своему физическому

смыслу представляет силу сопротивления движению частиц единичного заряда и имеет постоянное значение в пределах $37 \div 50 \cdot 10^{-10}$ м.

Постоянство $\Delta H_h / z r_{st}$ вполне естественно, так как соответствует уравнению Стокса, согласно которому сопротивление движению иона определяется только вязкостью раствора (она постоянна в данном случае и равна вязкости чистого растворителя), и радиусом иона, в качестве которого принимается гидродинамический радиус. Это также подтверждает представление о «стоксовском» радиусе как о гидродинамическом эквиваленте.

Однако, если рассмотреть отношение ΔH_h к реальным физическим величинам, например, к l - длине связи ион – молекула воды, в качестве которой можно в первом приближении сумму кристаллографического радиуса иона r_{cr} и радиуса молекулы воды то можно получить некоторое представление об истинной величине силы сопротивления, которая находится в соответствии с величиной энергии гидратации. В этом случае, например, отношение $\Delta H_h / l$ для лития более чем в два раза больше чем для рубидия и цезия ($42,8 \cdot 10^{-10}$ Н и $18,4 \cdot 10^{-10}$ Н, для цезия – $15,4 \cdot 10^{-10}$ Н соответственно). Это приблизительно соответствует разнице между величинами эквивалентной электропроводности для этих ионов. Аналогичный результат отмечается и в случае коэффициента диффузии. Эти данные следует рассматривать всего лишь как качественную оценку силы сопротивления, так как $-\Delta H_h$ включает в себя энергетические параметры всех процессов, протекающих при гидратации, а не только взаимодействие ион – молекулы воды.

Таким образом, уменьшение сопротивления движению при постоянной движущей силе, обусловленное меньшей ΔH_h , приводит к увеличению скорости перемещения ионов. Именно этим обстоятельством и можно объяснить увеличение подвижности таких ионов как Cs^+ , Rb^+ , Cl^- и др. в водных растворах электролитов.

Отличие «стоксовских» радиусов от кристаллографических можно объяснить соотношением энергии связи молекул воды с ионом непосредственно в гидратной оболочке и связи между молекулами воды за её пределами (7).

Таблица 3

Значения энтальпии кластеризации $\Delta H_{кл}$ ($\text{Дж} \cdot 10^{-19}$) некоторых ионов [7-9] *

N	Ионы									
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	J^-	Br^-	OH^-
0	2,4	1,66	1,25	1,1	0,89	1,62	0,9	0,7	0,88	1,87
1	1,79	1,38	1,12	0,95	0,83	1,15	0,88	0,67	0,85	1,14
2	1,44	1,09	0,91	0,85	0,73	0,94	0,82	0,66	0,8	1,04
3	1,14	0,96	0,82	0,77	0,73	0,93	0,77	-	0,75	0,99
4	0,96	0,83	0,73	-	-	0,9	-	-	-	-
5	0,83	0,73	0,69	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: * для сравнения – энергия диссоциации для чистой воды $E_{дис}$ по реакции $n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ равна $0,71 \cdot 10^{-19}$ Дж.

На это указывают и спектроскопические исследования гидратации ионов в газовой фазе, проведенные Кебарле [7-9]. Эта реакция протекает по уравнению:



Некоторые результаты исследований Кебарле представлены в табл. 3 и на рис. 2. Из этих данных следует, что энергия взаимодействия между ионом и молекулой воды уменьша-

ется с увеличением количества $-n-$ и во всех случаях стремится к величине, характерной для энергии связи между молекулами в «чистой» воде.

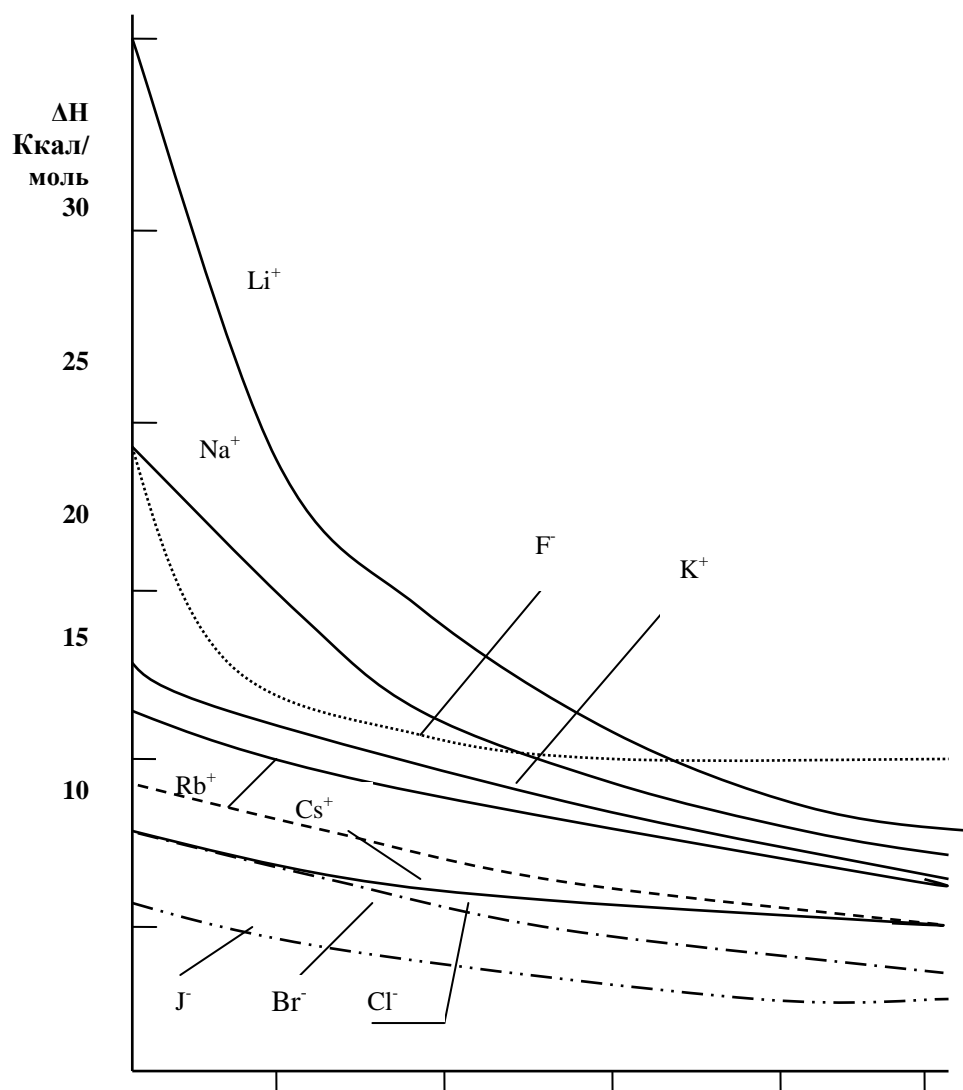


Рис. 2. Зависимость энтальпии газовой гидратации одновалентных ионов от количества присоединенных молекул воды [8-10]

По мере приближения к этой величине будут облегчаться и процессы обмена воды между гидратной оболочкой иона и молекулами воды в объеме раствора, что и обеспечивает уменьшение сопротивления движению ионов. В конечном итоге это и является причиной большей электропроводности ионов с малой энергией гидратации.

Связь вязкого течения с параметрами гидратации проявляется главным образом косвенно, так как вязкость входит в основные уравнения электропроводности и диффузии в водных растворах электролитов.

А непосредственно связь вязкости с гидратацией проявляется, например, в явлении отрицательной вязкости (рис. 3), которая характерна для электролитов, содержащих ионы с малой энтальпией гидратации (KCl , $RbCl$, $-KJ$, $CsCl$).

Кроме того, как было показано в работах [10-12], энтальпия гидратации использовалась и при расчетах вязкости водных растворов электролитов с помощью модифицированного уравнения Андраде.

Таким образом, проведенный анализ опытных и литературных данных показал, что в бесконечно разбавленных и малоцентрированных растворах основное влияние на про-

цессы переноса оказывает энергия гидратации. В отличие от модели переноса в непрерывной среде, согласно которой сопротивление движению зависит от вязкости и размера частиц, сами вязкость и гидродинамический радиус являются производными от степени гидратации ионов.

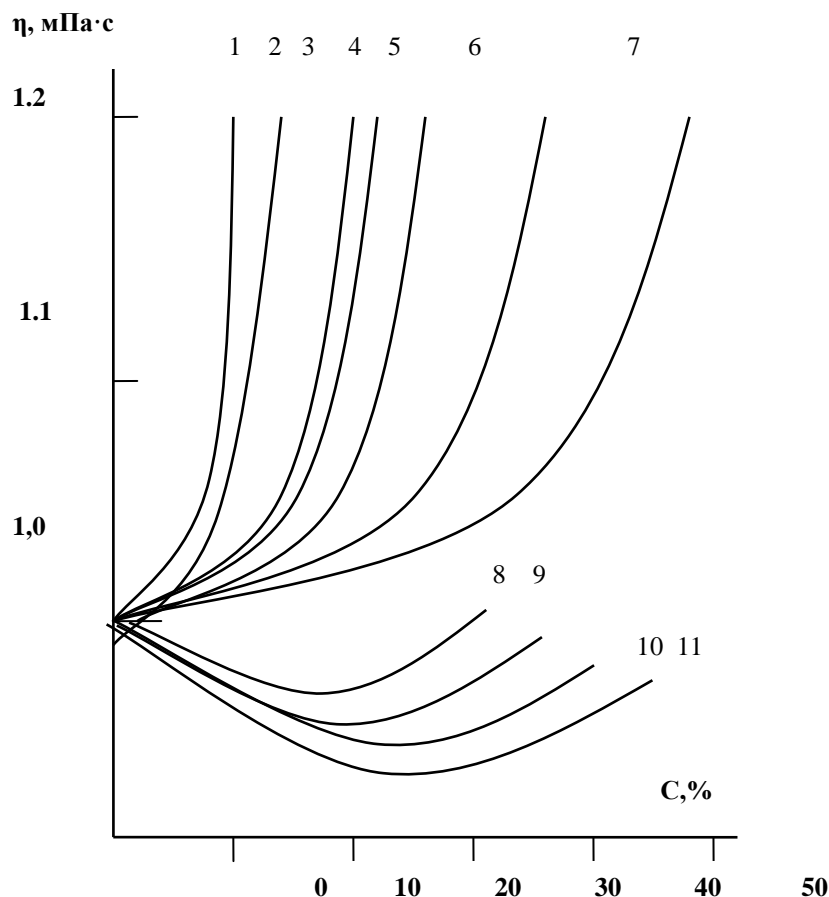


Рис. 3. Зависимость коэффициента динамической вязкости η (мПа·с) от концентрации электролитов при 293 К:
1-LiCl, 2-NaCl, 3-KF, 4-LiBr, 5-NaBr, 6-LiJ, 7-NaJ, 8-KCl, 9-RbCl, 10-KJ, 11-CsCl

Библиографический список

1. Эрдей-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдей-Груз. — М.: Мир, 1976. — 595 с.
2. Методы измерения в электрохимии / под ред. Э. Егера, Залкинда А. — М.: Мир, 1977. Т. 2. С. 10–127 с.
3. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.
4. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев. — М. Высшая школа, 1982. — 320 с.
5. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. — М.: Мир, 1979. — 712 с.
6. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН УССР 1956.
7. Džidič J., Kebarle P., J. Phys. Chem., 74, 1468, (1970)
8. Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P., J. Phys. Chem., 74, 1483, (1970).
9. Каберле П. Ионы и их взаимодействие в газовой фазе // Ионы и ионные пары в органической химии. — М.: Мир, 1975.
10. Элькин К.М. Метод расчета вязкости водных растворов электролитов // Электронная техника, Сер. 7. 1991. Вып. 4(167). С. 69–72.

11. Элькинд, К.М. Метод расчета ионной удельной электропроводности с учетом микровязкости // Электронная техника. Сер.7. 1992. Вып. 6(175). С. 37–39.
12. Элькинд, К.М. Гидратация и явления переноса. Методы расчёта / К.М. Элькинд, Т.К. Элькинд. – Н. Новгород. Изд-во Волго-Вятской академии гос. службы, 2009. – 170 с.

*Дата поступления
в редакцию 16.10.2012*

К.М. Elkind, I.G. Trunova

**COMMUNICATION HYDRATION OF TRANSPORT PHENOMENA IN AQUEOUS
ELECTROLYTE SOLUTION**

Nizhniy Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev

Examined the Association of electrical conductivity, diffusion and viscous flow with the value of the energy of hydration in aqueous solutions of electrolytes. It is shown that the resistance movement, as ions, and solutions as a whole is in inverse proportion to the energy of hydration. Found the quantitative ratio between these parameters.

Key words: hydration, solutions of electrolytes, electrical conductivity, diffusion, viscous flow.