

УДК 532.516.5:532.69

*В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Ю.В. Поліщук***ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ КАТІОНІВ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ І ЇХ В'ЯЗКІСТЬ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

На прикладі гідроксидів лужних металів розглянуто взаємодію катіонів з водою. Проаналізовано структурні та енергетичні зміни у системі іон-диполі води. Показано значний вплив розміру катіонів на зміну енергії взаємодії та величину поляризованість (діелектричну проникність) води навколо іона. Так, на межі з іоном літію діелектрична проникність близька до 1, а у іона цезію збільшується до 1,67. Діелектрична проникність на межі першої гідратної оболонки у іонів літію і цезію збільшується до 2,1 та 2,25, відповідно, що співвідноситься із експериментально отриманим значенням, наведеним у літературі. Виконано аналіз енергетичних і стеричних факторів, які впливають на величину гідратації іонів. Показано наявність у літію двох оболонок, які складаються з 4 та 8 диполів води, що відповідає первинній (позитивній) гідратації. Значна величина енергії зв'язку іон-диполь дозволила розглядати гідратований іон як квазітверду частинку. З використанням формули Ейнштейна виконано розрахунок впливу гідратованих іонів на в'язкість води. Показано, що при гідратації на в'язкість впливають два протилежні фактори: наявність квазітвердих частинок збільшує в'язкість, а існування вторинної гідратної оболонки із зруйнованими зв'язками між молекулами води її зменшує. Отримано задовільну відповідність між теоретично розрахованими та експериментально визначеними значеннями в'язкості.

**Ключові слова:** аніони, гідратація, гідратна оболонка, діелектрична проникність, в'язкість, катіони.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-151-6-140-149

**Вступ**

Будова молекул води і наявність на них електричного диполя приводить до виникнення водневих зв'язків і льодоподібних структур, які визначають аномальні властивості води. Під час взаємодії з електролітами диполі води забезпечують їх дисоціацію на катіони й аніони. Іони, що утворюються при цьому, електростатично взаємодіють з молекулами води із руйнуванням старих льодоподібних і утворенням нових іон-молекулярних структур. Сума енергетичних і структурних змін, що відбуваються в системі «вода–електроліт», називається гідратацією.

Механізм гідратації катіонів і аніонів неоднаковий. Молекули води орієнтуються до катіона кисневим атомом і утворюють з катіоном, що має незаповнений квантовий рівень, донорно-ак-

цепторний зв'язок з неподіленою парою зарядів атома кисню. Оскільки енергія цього зв'язку більша за енергію водневого зв'язку, власна структура води руйнується і відбувається утворення нової структури з молекул води, що оточують катіон.

До негативно зарядженого аніону молекули води підходять електропозитивною частиною – протонами. Як показано на рис. 1, на відміну від катіону, молекули води можуть орієнтуватися як симетрично, так і несиметрично щодо центрального іона. Якщо припустити, що протони розташовані на тій самій відстані від аніона як і кисень від катіона, за симетричної орієнтації сили тяжіння, що діють між аніоном або катіоном з молекулою води, будуть однакові, а сили відштовхування – різні. Як впливає з геометрії (рис. 1),

© В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Ю.В. Поліщук, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*V.G. Nefedov, V.V. Matveev, Yu.V. Polishchuk*

кисень знаходиться ближче до аніону, ніж протони до катіона. Сили відштовхування, що діють на воду з боку катіонів, будуть меншими, ніж для аніонів. Енергія взаємодії аніона з водою виявляється меншою порівняно з енергією взаємодії катіон– $\text{H}_2\text{O}$ . У випадку несиметричної орієнтації (рис. 1) енергія взаємодії буде меншою, оскільки основним внеском в енергію буде кулонівська взаємодія лише з одним протоном.

Тому аніонам властива менш сильна гідратація, ніж катіонами. Досить сильну іон-молекулярну взаємодію мають аніони порівняно невеликих розмірів  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  або з великим зарядом  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  [1].

Перші систематичні дослідження взаємодії молекул води з іонами електролітів були здійснені Берналом і Фаулером у середині 30-х років минулого століття. Було запропоновано багато моделей, що описують взаємодію іонів різних розмірів, знаків і величини зарядів з молекулами води. У підсумку, наприклад, для іонів  $\text{Li}^+$  кількість молекул коливається від 17 до 150, числа гідратації іонів натрію за даними різних авторів змінюються від 75 до 1.

Таким чином, єдиної адекватної теорії гідратації на сьогодні немає. Прийнято, що навколо іона розташовані дві гідратні оболонки: первинна (ближня) і вторинна (дальня). Первинна, або гідрофільна (позитивна) гідратація, зумовлена сильною іон-дипольною взаємодією. Енергія зв'язку диполя з іоном малих розмірів і великим зарядом близька до енергії хімічного зв'язку. Час життя молекули води поблизу іона може досягати кількох годин. Гідрофільна гідратація характерна для іонів з малим радіусом і великим зарядом, тобто таких, що мають велику густину заряду. До таких іонів належать катіони:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  та аніони  $\text{OH}^-$  і  $\text{F}^-$ . Ці іони руйнують власну структуру води і міцно зв'язують найближчі диполі,

утворюючи власні впорядковані структури.

Негативна гідратація характерна для іонів великих розмірів з малою щільністю заряду  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . За гідрофобної (негативної) гідратації час існування молекули поблизу іона становить частки секунди. Негативна гідратація притаманна вторинній гідратній оболонці. Молекули води за межами вторинної оболонки в гідратації участі не приймають, тобто вода зберігає власну структуру [2].

Структуру води та гідратацію іонів досліджували різними методами, які можна поділити на експериментальні та теоретичні. До сучасних експериментальних належать розсіювання рентгєнівських променів і нейтронів, а також ядерний магнітний резонанс. Теоретичні методи поділяють на термодинамічні та кінетичні.

Теоретичне оцінювання енергії взаємодії іонів з оточуючою їх рідиною базується на моделях взаємодії заряду (модель Борна), диполя (модель Онзагера), системи довільно розташованих в сферичній порожнині зарядів (модель Кірквуда) з оточуючою їх рідиною, яка розглядається як діелектричний континуум. При такому підході розраховується енергія взаємодії зарядів усередині порожнини з зарядами, що наведені на поверхні сфери. Само діелектричне середовище вважається електронейтральним. Напруженість електричного поля, щільність силових ліній, в діелектрику зменшується завдяки тому, що силові лінії, які виходять від зарядів усередині порожнини замикаються на зарядах, що наведені саме на поверхні. Для системи іон–діелектричне оточення (модель Борна) напруженість зменшується в  $\epsilon$  разів в порівнянні з напруженістю в вакуумі, де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність діелектрика.

Оцінювання енергії взаємодії моля іонів з диполями води основане на електростатичній енергії [3]:

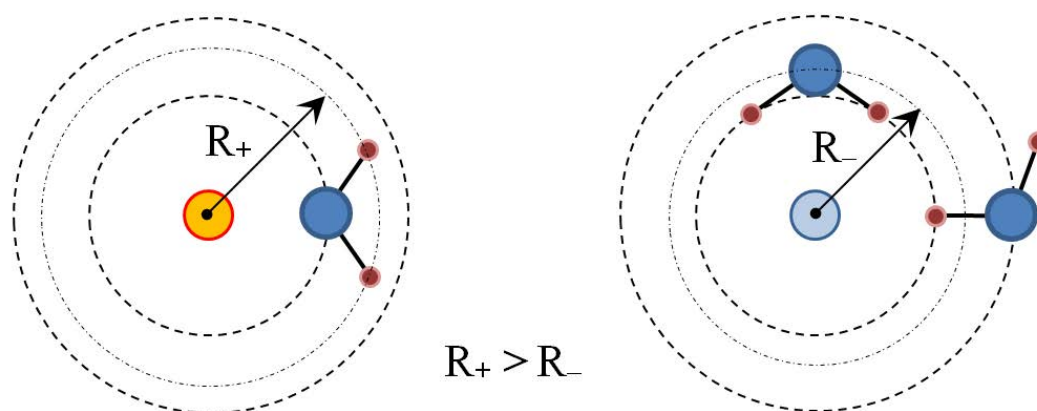


Рис. 1. Варіанти орієнтації молекул води в первинній гідратній оболонці катіона (ліворуч) та аніона (праворуч)

$$U = - \frac{\mu q \cos \theta}{4\pi \epsilon \epsilon_0 l^2}, \quad (1)$$

де  $\mu$  – дипольний момент, Кл·м;  $q$  – величина заряду іона;  $\epsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму, Ф/м;  $\theta$  – кут між диполем і силовою лінією заряду іона;  $l$  – відстань між диполем та іоном, м.

У молекулярно-кінетичному методі, запропонованому Самойловим [4], гідратацію розглядають не як зв'язування іонами того чи іншого числа молекул води розчину, а як обмін найближчих до іона молекул води з молекулами в об'ємі розчину. Тобто це дія іонів на трансляційний рух молекул води щодо іона в безпосередній його близькості. Якщо цей обмін ослаблений, то гідратація іона позитивна. Якщо частота обміну велика, рух молекул води посилюється, гідратація негативна. Отже, за негативної гідратації спостерігається руйнування власної структури води і не утворюються структури, зумовлені іон-дипольною взаємодією. Звідси ще одне визначення іонів літію і натрію – позитивно гідратовані або які зміцнюють структуру. Іони калію і цезію, відповідно, негативно гідратовані або які руйнують структуру. У теорії оцінюють час перебування молекули води в гідратній оболонці іона  $\tau_i$  і час трансляційного перенесення молекул води під час самодифузії  $\tau$ . Час  $\tau_i$  пов'язаний з енергією активації  $E_i$ , яку повинна мати молекула води, щоб вийти з найближчого оточення іона, а час  $\tau$  – з енергією активації самодифузії  $E$ :

$$\frac{\tau_i}{\tau} \approx \exp \frac{\Delta E_i}{RT}, \quad (2)$$

де  $\Delta E_i$  – зміна енергії активації,  $\Delta E_i = E_i - E$ ;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура.

Енергія активації залежить від багатьох чинників, розміру іона, його заряду тощо. Ще однією характеристикою гідратації є числа гідратації, які визначають кількість диполів води, міцно пов'язаних з іоном. Дослідження розчинів електролітів сучасними структурно-чутливими фізико-хімічними методами (розсіюванням рентгенівських променів і нейтронів, а також ядерним магнітним резонансом) дали змогу встановити, що для більшості досліджених катіонів у внутрішній координаційній сфері розташовано від чотирьох (літій) до шести молекул води, тобто катіони в розчині можна розглядати як частинки  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]$  [5], де  $\text{Me}$  – катіон металу.

Метою цієї роботи є уточнення уявлень про первинну і вторинну гідратацію іонів, які зміцню-

ють або руйнують структуру, а також визначення в'язкості електролітів відповідно до структури гідратних оболонок.

#### *Результати та обговорення*

Аналізуючи залежність в'язкості електролітів від концентрації і використовуючи дані щодо гідратації іонів, ми пропонуємо таку модель: у розчинах електролітів малих концентрацій існує три «види» води:

1 – звичайна вода, що має структуру льоду-тридиміту і складається з кластерів із загальною формулою  $(\text{H}_2\text{O})_{12-18}$  і клатратів  $(\text{H}_2\text{O})_{13-19}$  (вода за межами гідратних оболонок іонів) [6];

2 – вода, міцно пов'язана з іонами в іон-гідрат (квазітверду частинку) і має свою власну структуру, відмінну від структури води (вода в первинній гідратній оболонці);

3 – проміжний шар між водою (1) і (2) (вторинна гідратна оболонка) з високою швидкістю трансляційного руху молекул води.

Воду другого типу можна розглядати як суспензію, що збільшує в'язкість води, а воду третього виду як емульсію меншої в'язкості у воді першого виду.

*Визначення діелектричної проникності води навколо іонів*

Потенціал іона у воді  $\phi$  з діелектричною проникністю  $\epsilon \epsilon_0$  становить:

$$\phi = \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r}, \quad (3)$$

де  $r$  – радіус іона.

Напруженість поля  $E$ , яке створюється іоном:

$$E = \frac{d\phi}{dr} = \frac{q}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r^2}. \quad (4)$$

З формули видно, що напруженість поля збільшується пропорційно до заряду іона та зменшується обернено пропорційно до розміру і діелектричної проникності середовища, яка характеризує здатність молекул середовища до поляризації.

Мінімальне значення діелектрична постійна має безпосередньо біля поверхні іона, у першій гідратній сфері, де диполі води орієнтовані вздовж силових ліній [8]. Тому кут  $\theta$  близький до нуля, а  $\cos \theta$  у формулі (1) можна прийняти рівним одиниці. При збільшенні відстані від іона, напруженість поля зменшується пропорційно квадрату відстані. Діелектрична проникність води при цьому збільшується. Під дією теплового руху диполь може змінювати своє положення відносно силових ліній, що ще більше зменшує іон-дипольну

взаємодію. В результаті у розрахунках з'являється деяка невизначеність, що враховується в різних моделях введенням поправочних коефіцієнтів.

Виходячи з енергії гідратації та кількості диполів у первинній гідратній оболонці, енергія взаємодії іона  $W_1$  з однією молекулою води розраховується за формулою:

$$W_1 = \frac{\Delta H}{nN_A}, \quad (5)$$

де  $\Delta H$  – ентальпія гідратації,  $n$  – число диполів у первинній гідратній оболонці,  $N_A$  – число Авогадро.

Дані розрахунку наведено в табл. 1.

Енергію взаємодії іона з однією молекулою води можна визначити за рівняннями (1) і (5). Радіуси іонів та енергія гідратації за даними [7] також наведені в таблиці 1.

Енергія іон-дипольної  $U_1$  взаємодії для одного іона становить:

$$U_1 = \frac{\mu E}{N_A} = \frac{U}{N_A} = \frac{\mu q}{N_A 4\pi\epsilon\epsilon_0 l^2}, \quad (6)$$

де  $l = r_c + r_{H_2O}$  – відстань між іоном і диполем (формула (1)),  $r_c$  – кристалографічний радіус іона,  $r_{H_2O}$  – радіус молекули води,  $r_{H_2O} = 140$  пм.

Прирівнявши (5) і (6), можна визначити діелектричну проникність на межі іон–вода (табл. 1).

Діелектрична проникність води на межі з іоном літій дорівнює 1, і збільшується до 1,67 у

іона цезію. Збільшення діелектричної проникності за мірою збільшення розміру іонів за постійного заряду не суперечить фізичному сенсу.

Значення енергії гідратації іонів великих розмірів  $K^+$ ,  $Rb^+$  і  $Cs^+$ , а також експериментально визначена наявність диполів води в їх первинній гідратній оболонці дає змогу віднести їх до іонів, які зміцнюють структуру, що не відповідає існуючим уявленням.

Аналогічні розрахунки були виконані для діелектричної проникності  $\epsilon_{1-2}$  межі між первинним і вторинним шарами гідратації, за умов

$l = r_c + 2r_{H_2O}$ . Результати розрахунку також наведено в табл. 1. Отримані величини лежать у межах від 2,1 до 2,25, що добре збігається із значеннями діелектричної проникності, наведеними в роботі [8]. Також наголошується, що в первинній оболонці різних іонів діелектрична проникність однакова і дорівнює 2.

Значення діелектричної проникності за різної відстані від центру іона наведені в табл. 1. В напівлогарифмічних координатах ця залежність являє собою пряму лінію (рис. 2).

*Визначення чисел гідратації за енергією взаємодії іон-диполь*

Іон цезію – найбільший з одновалентних іонів. Його кристалографічний радіус становить 169 пм (табл. 1). Потенціал і напруженість електричного поля на поверхні іона, розраховані за формулами (3) і (4), відповідно, найменші в ряду іонів лужних металів. За даними [5] кількість диполів у першій координаційній сфері цезію до-

Таблиця 1

Деякі параметри іонів і молекул води

Параметр	Іон					
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Кристалографічний радіус іона, $r_c$ , пм	60–75	95–100	134	148	169	159
Ентальпія гідратації, $\Delta H$ , кДж·моль	520	405	321	300	277	460
Число гідратації, $n$	4	6	6	6	6	
Енергія взаємодії іона з однією молекулою води, $W_1 \cdot 10^{-19}$ , Дж	2,16	1,12	0,88	0,83	0,77	–
Відстань між іоном і диполем, $l$ , пм	200	240	274	288	309	–
Відносна діелектрична проникність за різної відстані від центру $\epsilon, \Phi/m$	1	1,4	1,5	1,54	1,67	–
Відносна діелектрична проникність межі між первинним і вторинним шарами гідратації, $\epsilon_{1-2} \Phi/m$	2,1	2,17	2,21	2,23	2,25	–
Гранична молярна електропровідність, $\lambda \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль	38,5	50,1	73,5	77,8	77,2	–
Радіус гідратованого іона, $r_s$ , нм	0,2	0,15	0,105	0,099	0,1	~0,1
Число гідратації, розраховані за законом Стокса, $n_s$	2,85	0,92 (<1)	<1	<1	<1	<1
Енергія моля водневих зв'язків, $W_H \cdot 10^{20}$ , Дж	3,3					
Теплова енергія при 25 <sup>0</sup> C, $W_T \cdot 10^{20}$ , Дж	0,41					
Об'єм псевдо твердої фази, $W_{ps} \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /моль ( $C=100$ моль/м <sup>3</sup> )	0,91	0,92	0,96	–	1,01	–
Відносна частка гідратованих іонів в розчині, $\phi_s \cdot 10^2$	0,91	0,92	0,96	–	1,01	–
В'язкість рідини (води у вторинній гідратній оболонці), $\eta_2$ , мПа·с	0,977	0,968	0,962	–	0,956	–



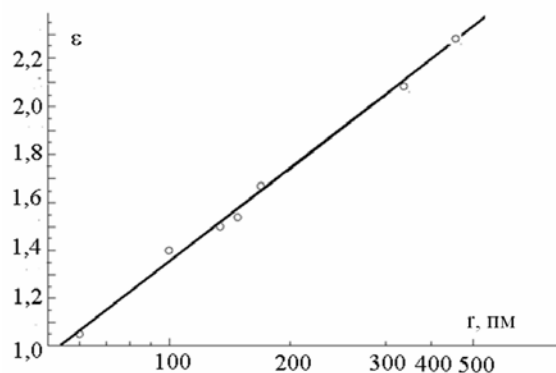


Рис. 2. Залежність діелектричної проникності води від відстані від центру іона

рівнює 6, а у літію – лише 4. Припустимо, що кількість диполів у первинній гідратній оболонці іонів відповідає даним [5]. Тоді виходить, що радіус гідратованого іона цезію  $r_{Cs,H}$  дещо більший за радіус гідратованого іона літію  $r_{Li,H}$ :

$$r_{Cs,H} = \sqrt[3]{r_{Cs,C}^3 + 6r_{H_2O}^3} = 6,06 \cdot 10^{-7} \text{ м}, \quad (7)$$

$$r_{Li,H} = \sqrt[3]{r_{Li,C}^3 + 4r_{H_2O}^3} = 5,02 \cdot 10^{-7} \text{ м}. \quad (8)$$

Менша кількість диполів води навколо іона літію може бути пов'язана як із термодинамічним, так і зі стеричним фактором. Для перевірки цієї гіпотези припустимо, що енергія гідратації іона цезію 277 кДж/моль (табл. 1) є мінімально можливою і достатньою для взаємодії з 6 диполями води в першій координаційній сфері. Енергія взаємодії дорівнює  $U_1 = \Delta H/n = 46,1$  кДж/моль. Енергія взаємодії збільшується при зменшенні відстані від іона до диполя, тобто, для іона цезію  $l=309$  пм, а для літію  $l=200$  пм. Відношення їх квадратів за формулою (6) дорівнює  $9,5 \cdot 10^{-20} / 4 \cdot 10^{-20} = 2,37$ . Тобто, енергія взаємодії іона літію з диполем води збільшиться до  $46,1 \cdot 2,37 = 109,5$  кДж/моль, а для чотирьох диполів – 438 кДж/моль, замість 520 кДж/моль (табл. 1). Це вказує на можливість існування навколо іона літію другої координаційної сфери. Оскільки відстань від центру іона до диполя в другій координаційній сфері дорівнює 480 пм, діелектрична проникність 2,3 (рис. 2), енергія взаємодії (1) диполя з іоном зменшується до 10,1 кДж/моль. Число диполів, що мають цю енергією, досягає 8.

*Визначення чисел гідратації та радіусів гідратованих іонів за законом Стокса*

Для визначення величини гідратної оболонки іона, що бере участь у трансляційному русі,

використаємо метод, заснований на законі Стокса: добуток рухливості іона на в'язкість розчинника є постійною величиною:

$$U_0 \eta_0 = \frac{eE}{6\pi r_s}, \quad (9)$$

де  $U_0$  – рухливість іона при нескінченному розведенні,  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ;  $\eta_0$  – в'язкість води, Па·с.

Величини динамічної в'язкості гідроксидів лужних металів наведено в табл. 2 [9,10].

Отримані в результаті розрахунків за формулою (7) радіуси іонів називають гідратованими або сольватованими  $r_s$ , на відміну від кристалографічних радіусів іонів  $r_c$ .

Величини гідратованих радіусів іонів  $r_s$  можна розрахувати за величинами молярної електропровідності [11]:

$$U_0 = \frac{\lambda}{F}, \quad (10)$$

$$U = U_0 E, \quad (11)$$

$$r_s = \frac{eE}{6\pi\eta U}, \quad (12)$$

де  $F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль;  $\lambda$  – гранична молярна електропровідність,  $\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{моль})$ ;  $U_0$  – рухливість іона,  $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ;  $U$  – швидкість руху іона, м/с;  $E$  – напруженість електричного поля, 100 В/м;  $e$  – заряд електрона,  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $eE$  – сила, Н;  $\eta$  – в'язкість води, 1,0 мПа·с,  $r_s$  – радіус гідратованих іонів.

Таблиця 2

**Залежність динамічної в'язкості гідроксидів лужних металів від концентрації**

C, моль/л	Динамічна в'язкість, мПа·с			
	LiOH	NaOH	KOH	CsOH
0,1	1,004	0,995	0,987	0,980
0,2	1,007	0,999	0,974	0,963
0,3	1,010	0,999	0,998	0,946
0,5	1,017	0,997	0,937	0,910
1,0	1,169	1,116	0,990	0,94
2,0	1,537	1,396	1,116	1,03

Отримані за формулою (12) значення радіусів гідратованих іонів наведено в табл. 1.

З табл. 1 видно, що гідратовані радіуси калію і цезію менші за їх кристалографічні радіуси, що з фізичної точки зору бути не може.

Знаючи кристалографічний розмір і радіус гідратованого іона, а також об'єм молекули води,

можна оцінити число гідратації іона  $n_2$ :

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{\rho N_A} = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3, \quad (13)$$

$$n_h = \frac{V_s - V_c}{v_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (14)$$

де  $M$  – молярна маса води;  $\rho$  – щільність води;  $V_s$  – об'єм іона з гідратною оболонкою, «об'єм Стокса»,  $V_s = (4/3)\pi r_s^3$ ;  $V_c$  – об'єм іона,  $V_c = (4/3)\pi r_c^3$ .

Отримані за формулою (14) значення чисел гідратації  $n_2$  також наведено в табл. 1.

Згідно з проведеними розрахунками, у первинній гідратній оболонці всіх іонів, крім літію, міститься менше однієї молекули води, що не відповідає даним [5]. Крім того, за даними, наведеними в табл. 2, звертає на себе увагу в'язкість гідроксиду натрію, яка в межах концентрації від 0,1 до 0,5 моль/л менша за одиницю. Тобто, іон натрію проявляє себе як той, що руйнує структуру. Це підтверджує нашу думку, що всі іони мають міцно зв'язану воду в первинній гідратній оболонці та воду зі зруйнованою структурою у вторинній. Тобто, віднесення їх до руйнуючих або зміцнюючих структуру досить умовне і залежить від тієї чи іншої прийнятої моделі.

Причиною некоректності даних, отриманих при використанні закону Стокса, може бути те, що в цьому методі приймається, що іон рухається у воді зі структурою тривиміту. Насправді іони з первинними гідратними оболонками рухаються у вторинній оболонці зі зруйнованою структурою води та високою швидкістю трансляційного руху молекул.

#### Оцінювання товщини гідратних оболонок

Товщину гідратних оболонок можна оцінити, порівнюючи енергію взаємодії іон-диполь (1) на різних відстанях від іона з енергією водневих зв'язків в розрахунку на моль  $W_h$  і тепловою енергією  $W_t$ .

Енергію одного водневого зв'язку  $W_{1h}$  можна визначити як:

$$W_{1h} = \frac{W_h}{N_A} \approx 3,3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad (15)$$

де  $W_h \sim 20$  кДж/моль.

Теплова енергія  $W_t$  при 298 К дорівнює:

$$W_t = kT \approx 0,41 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad (16)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $\text{м}^2 \cdot \text{кг} / (\text{с}^2 \cdot \text{К})$ ;  $T$  – температура, К.

Зміну енергії взаємодії іон-диполь за відстанню від центру іона показано на рис. 3.

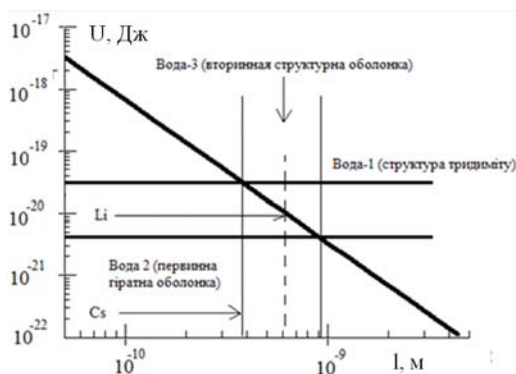


Рис. 3. Зміна енергії електростатичної взаємодії при віддаленні від центру іона

Енергія іон-дипольної взаємодії зменшується при збільшенні іон-дипольної відстані і стає рівною енергії водневих зв'язків на відстані  $3,1 \cdot 10^{-10}$  м або  $3 \text{ \AA}$  ( $\lg l = 9,5$ ). Енергія води-3 зі зруйнованою структурою має нижню межу, що дорівнює енергії теплового руху, яка досягається на відстані  $10^{-9}$  м ( $\lg l = 9$ ).

Для іона цезію, гідратованого однією координаційною сферою диполів води ( $l = 309$  пм, табл. 1), енергія гідратації близька за значенням до енергії початку руйнування структури води. Іон літію, гідратований двома координаційними сферами диполів води з  $l = 480$  пм, потрапляє приблизно на половину області води-3. Тобто, іон цезію має товстішу оболонку води зі зруйнованою структурою і меншою в'язкістю, ніж іон літію. Звідси випливають два висновки: літій теж руйнує навколо себе структуру води-1; більша рухливість іона цезію зумовлена меншою в'язкістю води, в якій він рухається.

#### Оцінювання в'язкості шару вторинної гідратації

Становить інтерес визначення в'язкості вторинної гідратної оболонки навколо іонів. Прийmemo, що для розчинів LiOH, NaOH, KOH, CsOH при взаємодії з молекулами води спостерігається конкуренція двох процесів. Перший – це збільшення в'язкості при утворенні іон-гідратів, які мають свою власну структуру. Вони рухаються з первинною гідратною оболонкою, подібно до твердої частинки: швидкість руху води на поверхні іон-гідрату дорівнює нулю, трансляційний

рух молекул у первинній оболонці сильно уповільнений. Другий – це зменшення в'язкості за рахунок високої швидкості трансляційного руху молекул у вторинній гідратній оболонці.

Розмір квазітвердої частинки визначається розміром гідратованого іона, а об'єм псевдотвердої фази,  $V_{\text{ТМeOH}}$  – об'ємом і кількістю гідратованих іонів у розчині:

$$V_{\text{ТМeOH}} = (V_{\text{Me}}^s + V_{\text{OH}}^s) \cdot N_A C, \quad (17)$$

де  $V_{\text{Me}}^s$  – об'єм сольватованого іона метала;  $V_{\text{OH}}^s$  – об'єм сольватованого іона гідроксилу;  $C$  – концентрація, моль/м<sup>3</sup>.

За даними [12] розмір іону  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ ) складає 153 пм. За розміром цей іон займає положення між калієм і цезієм, тому з деяким наближенням радіус цього гідратованого іона можна прийняти близьким до розміру іона калію,  $\sim 0,24$  нм. Відповідно до цього радіуса, об'єми квазітвердих частинок у розчині також наведені в табл. 1.

Виходячи з об'ємів гідратованих іонів, можна визначити їх відносну частку в розчині:

$$\varphi_s = \frac{V_T}{V_\Sigma}. \quad (18)$$

За формулою Ейнштейна для суспензій, в'язкість рідини, в якій рухаються іони:

$$\eta_e = \eta_2(1 + 2,5 \cdot \varphi_s), \quad (19)$$

де  $\eta_e$  – довідникові дані в'язкості електроліту [10,11];  $\eta_2$  – в'язкість рідини (води у вторинній гідратній оболонці);  $s$  – частка твердої фази.

$$\eta_2 = \frac{\eta_e}{(1 + 2,5 \cdot \varphi_s)}. \quad (20)$$

Отримані величини наведено в табл. 1. Згідно з наведеними даними, найменшу в'язкість має вторинна гідратна оболонка навколо іона цезію. В'язкість вторинної оболонки навколо іонів літію також менша за одиницю і становить 0,97 за концентрації іонів 0,1 моль/л (100 моль/м<sup>3</sup>). Звідси можна зробити висновок, що не тільки катіони  $\text{K}^+$  і  $\text{Cs}^+$ , а й  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$  є такими, що руйнують структуру.

*Аналіз збільшення в'язкості розчинів за концентрації понад 0,5 моль/л*

У розчинах малої концентрації кількість іонів в одиниці об'єму незначна і мало позначається на їх взаємодії з водою і один з одним. При цьому концентрація іонів може бути мірою їх хімічної активності (коефіцієнт активності близький до 1). Із підвищенням концентрації

збільшується взаємодія іонів, а активність і коефіцієнт активності зменшуються. Цей стан описується першим наближенням теорії Дебая-Гюккеля [13].

Теорії, що описує взаємодію іонів один з одним і диполями води при досить великих концентраціях, поки не існує. Тому для концентрованих розчинів визначення коефіцієнтів активності проводиться експериментально (третє наближення теорії Дебая-Гюккеля). Можна відзначити, що за концентрацій, більших за 0,5–1,0 моль/л, величини коефіцієнтів активності починають збільшуватися. Це пов'язано з дегідратацією та звільненням іона від гідратної оболонки. Тому точно оцінити вплив концентрації на в'язкість вторинної гідратної оболонки не можливо.

Унаслідок електростатичної взаємодії в розчинах будь-яких концентрацій поблизу катіона перебувають переважно аніони, і навпаки. Під дією електростатичного тяжіння іони розташовуються впорядковано один відносно одного, утворюючи просторову сітку, що гальмує переміщення шарів електроліту один відносно одного. Тобто, в розчинах концентрацією понад 1 моль/л починає проявлятися третій фактор, що впливає на в'язкість води – іон-іонна взаємодія.

Отримані дані дозволяють оцінити відстані між іонами. За концентрації 1 моль/л у розчині об'ємом ( $V$ ) 1 л ( $10^{-3}$  м<sup>3</sup>) міститься 2 грам-іони ( $n$ ),  $\text{Me}^+$  і  $\text{OH}^-$ . Цьому відповідає відстань між іонами:

$$l_3 = \sqrt[3]{\frac{V}{nN_A}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} \approx 10^{-9} \text{ м}. \quad (21)$$

Цілком очевидно, що сила взаємодії між іонами на цій відстані залежатиме від власних розмірів іонів (густини заряду і напруженості електричного поля) і буде різною для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{Cs}^+$ . При взаємодії між собою іони створюють упорядковані структури. Це проявляється і при зміні в'язкості розчинів електролітів. Для розрахунку іон-іонної взаємодії необхідно знати величини діелектричної проникності розчину. У роботі [14] досліджено величини діелектричної проникності лужних розчинів з концентраціями до 6 М. Відзначається різна зміна діелектричної проникності розчинів хлоридів літію і натрію, що утворюють гідратні комплекси, і розчинів хлоридів калію, рубідію, цезію, як таких, що комплексів не утворюють. Автором прийнято, що іон хлору практично не гідратований і не чинить суттєвого впливу на отримані залежності. Експерименти проводилися в полях надвисоких частот, тому діелектрична проникність води (роз-

чин з нульовою концентрацією солей), дорівнює всього 60 Ф/м. Ці дані підтверджуються в роботі [15], де показано, що при частотах електричного поля вище 1000 Гц діелектрична проникність води зменшується від 80 до 60 Ф/м.

В роботі [14] показано, що зі збільшенням концентрації розчинів до 6 М величина діелектричної проникності для літію і натрію зменшується, для калію залишається практично постійною, а для рубідію і цезію – зростає.

Зменшення діелектричної проникності розчинів хлоридів літію і натрію можливе в тому випадку, якщо диполі води в первинній гідратній оболонці збираються в шар або кілька шарів, екрануючи іон. Щільність цього шару досить велика, принаймні більша за щільність первинних гідратних оболонок іонів калію, рубідію і цезію. При цьому, кількість молекул води, що поляризуються, поза гідратними оболонками іонів зменшується. Збільшення діелектричної проникності зі зростанням концентрації для іонів калію, рубідію і цезію вказує на розупорядковане розташування диполів води навколо іона. При збереженні в первинній оболонці приблизно шести диполів води можна вважати, що товщина вторинної гідратної оболонки зі зруйнованою структурою досить велика. Це забезпечує високу рухливість іонів у розчині зі зруйнованою структурою хаотично розташованих молекул води, що повністю відповідає результатам експериментальних досліджень.

Для перевірки порівнюємо енергію іон-іонної взаємодії  $E_{ii}$  та теплову енергію  $W_T$ . Для концентрації 4 моль/л діелектрична проникність розчинів гідрату літію дорівнює 40, а гідрату цезію – приблизно 95. Тоді для літію:

$$E_{ii} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{1}{4 \cdot 3,14 \cdot 40 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{10^{-9}} = 9,2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.} \quad (22)$$

Для цезію виходить відповідно  $3,9 \cdot 10^{-18}$  Дж. Отримані величини перевищують енергію теплового руху приблизно на два порядки, що підтверджує припущення про іонне структурування води, що приводить до підвищення в'язкості.

#### **Висновки**

1. Діелектрична проникність води навколо іонів зростає за мірою збільшення відстані від

центру іона за логарифмічним законом і для ряду іонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  і  $\text{Cs}^+$  у першій координаційній сфері змінюється в межах від 2,1 до 2,25.

2. Порівняння енергій електростатичної взаємодії іонів з молекулами води, теплового руху і водневих зв'язків показує, що первинна гідратна оболонка іона літію складається з двох координаційних сфер з кількістю молекул 4 і 8 у кожній. Іони,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  і  $\text{Cs}^+$  можуть мати тільки один шар з 6 диполів води в первинній гідратній оболонці.

3. Розрахунок чисел гідратації іонів за граничною молярною електропровідністю та законом Стокса не дає коректних значень, оскільки не враховує структурних змін води навколо іонів.

4. Усі катіони, зокрема літій, руйнують власну структуру води.

5. Усі катіони, в тому числі цезій, мають структуровану воду в першій координаційній сфері первинної гідратної оболонки.

6. На в'язкість розчинів гідроксидів лужних металів впливають два конкуруючі чинники: рух квазітвердих гідратованих катіонів у воді, що підвищує в'язкість, та вода із зруйнованою власною структурою, що характеризується меншою в'язкістю.

7. Менша в'язкість гідроксидів цезію порівняно з гідроксидом літію за концентрацій менш як 0,5 моль/л може бути пов'язана з тим, що товщина шару води-3 зі зруйнованою структурою навколо іонів цезію більша, ніж в іонів літію.

8. В'язкість розчинів більше 1 мПа·с при концентраціях більше 0,5 моль/л може бути пов'язана з іон-іонною взаємодією з утворенням сітки впорядкованих структур.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Marcus Y.* Ions in solution and their solvation. – Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, 2015. – 298 p.
2. *Makhlachuk V.N., Malomuzh N.P.* Peculiarities of structure in aqueous electrolyte solutions and specificity of hydration effects // *J. Mol. Liq.* – 2022. – Vol.349. – Art. No. 118088.
3. *Aseyev G.G.* Electrolytes: supramolecular interactions and non-equilibrium phenomena in concentrated solutions. – London: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2014. – 362 p.
4. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с.
5. *Зелинская Е.В., Воронина Е.Ю.* Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья. – М.: Акад. естествознания, 2009. – 118 с.



6. Неведов В.Г., Матвеев В.В. Структура, щільність та в'язкість води // Питання хімії та хім. технолог. – 2021. – № 4. – С.96-105.

7. Механистические модели системы: ион-сольватная оболочка / Шаманин И.В., Казарян М.А., Тимченко С.Н., Ушаков И.А. // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2017. – № 9. – С.10-16.

8. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жерлев В.П. Диэлектрическая проницаемость в плотном слое гидратной оболочки иона в растворе сильного электролита // Журн. неорг. хим. – 2014. – Т.59. – № 6. – С.820-825.

9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

10. Sips P.M., Hefner G., May P.M. Viscosities and densities of highly concentrated aqueous mol solutions ( $M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$ ) at 25.0 °C // J. Chem. Eng. Data. – 2000. – Vol.45. – P.613-617.

11. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

12. Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия: в 3 т. – М.: Мир, 1988.

13. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 448с.

14. Анциферов Е.А. Диэлектрические свойства водных растворов солей щелочных металлов, галогенпроизводных кислот и щелочей: Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 –Иркутск.: ИГУ, 2006 – 15с.

15. Kaatze U. Bound water: evidence from and implication for the dielectric properties of aqueous solution // J. Mol. Liq. – 2011. – Vol.162. – P.105-112.

Надійшла до редакції 30.06.2023

## FEATURES OF THE CATIONIC HYDRATION AND ITS INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF ELECTROLYTES AND THEIR VISCOSITY

V.G. Nefedov\*, V.V. Matveev, Yu.V. Polishchuk

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: vnefedov@i.ua

The interaction of ions with water was considered using the example of alkali metal cations with a common hydroxyl anion. Structural and energetic changes in the ion-dipole system of water were analyzed. A significant influence of the size of the cations on the change in the interaction energy and the polarizability (dielectric permeability) of water around the ion was shown. In this case, at the boundary with the lithium ion, the dielectric constant was close to 1, and at the boundary with the cesium ion, it increased to 1.67. The dielectric constant at the boundary of the first hydrate shell for lithium and cesium ions increased to 2.1 and 2.25, respectively, corresponding to the experimentally obtained value given in the literature. An analysis of energetic and steric factors affecting the amount of ions hydration was carried out. Lithium was shown to have two shells consisting of 4 and 8 dipoles of water, corresponding to primary (positive) hydration. A significant value of the ion-dipole bond energy made it possible to consider the hydrated ion as a quasi-solid particle. The effect of hydrated ions on the water viscosity was calculated using Einstein formula. Two opposite factors were shown to affect the viscosity during hydration: the presence of quasi-solid particles increased the viscosity, and the existence of a secondary hydrated shell with broken bonds between water molecules decreased it. Satisfactory correspondence between theoretically calculated and experimentally determined viscosity values was obtained.

**Keywords:** anion; hydration; hydration shell; dielectric constant; viscosity; cation.

## REFERENCES

1. Marcus Y. *Ions in solution and their solvation*. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons; 2015. 298 p.

2. Makhlaichuk VN, Malomuzh NP. Peculiarities of structure in aqueous electrolyte solutions and specificity of hydration effects. *J Mol Liq*. 2022; 349: 118088. doi: 10.1016/j.molliq.2021.118088.

3. Aseyev GG. *Electrolytes: supramolecular interactions and non-equilibrium phenomena in concentrated solutions*. London: CRC Press. Taylor & Francis Group; 2014. 362 p.

4. Samoilov OYa. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov* [Structure of aqueous solutions electrolytes and hydration of ions]. Moscow: Publishing house of USSR Academy of Sciences; 1957. 182 p. (in Russian).

5. Zelinskaya EV, Voronina EYu. *Teoreticheskie aspekty ispolzovaniya gidromineralnogo syr'ya* [Theoretical aspects of the use of hydromineral raw materials]. Moscow: Academy of Natural Science; 2009. 118 p. (in Russian).
6. Nefedov VG, Matveev VV. Structure, density and viscosity of water. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (4): 96-105. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-96-105.
7. Shamanin IV, Kazaryan MA, Timchenko SN, Ushakov IA. Mechanistic models of the system: ion-solvate shell. *Kratkie Soobsheniya po Fizike FIAN*. 2017; (9): 10-16. (in Russian).
8. Kuznetsov VS, Usoltseva NV, Zherlev VP. Dielektricheskaya pronitsaemost v plotnom sloe gidratnoi obolochki iona v rastvore silnogo elektrolita [Dielectric permittivity in a dense layer of the hydration ion shell in a strong electrolyte solution]. *Zh Neorg Khim*. 2014; 59(6): 820-825. (in Russian). doi: 10.7868/S0044457X14060129.
9. Volkov AI., Zharskii IM. *Bolshoi khimicheskii spravochnik* [Big chemical handbook]. Minsk: Sovremennaya Shkola; 2005. 608 p. (in Russian).
10. Sipos PM., Hefter G, May PM. Viscosities and densities of highly concentrated aqueous MOH solutions ( $M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$ ) at 25.0 °C. *J Chem Eng Data*. 2000; 45(4): 613-617. doi: 10.1021/je000019h.
11. Sukhotin AM. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook on electrochemistry]. Leningrad: Khimiya; 1981. 488 p. (in Russian).
12. Wells AF. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya* [Structural inorganic chemistry]. Moscow: Mir; 1987, volume 2. 696 p. (in Russian).
13. Lukomskii YuYa, Gamburg YuD. *Fiziko-khimicheskie osnovy elektrokhemii* [Physical and chemical foundations of electrochemistry]. Dolgoprudnyi: Intellekt; 2013. 448 p. (in Russian).
14. Antsiferov EA. *Dielektricheskie svoistva vodnykh rastvorov solei shelochnykh metallov, galogenproizvodnykh kislot i shchelochei* [Dielectric properties of aqueous solutions of salts of alkali metals, halogen derivatives of acids and alkalis] [dissertation]. Irkutsk (RF): Irkutsk State University; 2006. (in Russian).
15. Kaatze U. Bound water: evidence from and implication for the dielectric properties of aqueous solution. *J Mol Liq*. 2011; 162: 105-112. doi: 10.1016/j.molliq.2011.06.012.