

УДК 541.8

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК КАТИОНОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2004 г. Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, А.М. Бутырский

Воронежский государственный университет

С помощью пакета программ Gaussian 98 проведены расчеты структур гидратных оболочек катионов лития и калия. Число молекул воды в гидратных оболочках данных катионов было выбрано из условия заполненности первой гидратной сферы и наличия одной молекулы воды во второй гидратной сфере. Показано, что расстояние между сферами первой и второй воды для катиона лития больше, чем в чистой воде, а для катиона калия меньше, что качественно объясняет явление отрицательной гидратации.

Гидратацию ионов в растворах обычно понимают как связывание ионами определенного количества молекул воды. Такое представление на первый взгляд находится в соответствии со значениями энергий взаимодействия катионов с молекулой воды (~ 20 – 40 ккал/моль для однозарядных катионов) и молекул воды между собой (~ 4,6 ккал/моль). Однако, экспериментально установлено, что время пребывания воды в первой сфере катиона имеет порядок 10^{-11} с (для лития и натрия), 10^{-12} с (для калия, рубидия и цезия), время обмена между соседними молекулами воды в чистой воде находится в промежутке между этими значениями и составляет в среднем через $4 \cdot 10^{-11}$ с [1,2]. К такому же выводу приводят результаты компьютерного моделирования водных растворов методом молекулярной динамики [3,4]. Поэтому наиболее общий подход к изучению гидратации катионов основан на рассмотрении действия ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул воды [5]. Отрицательной гидратацией называется увеличение подвижности молекул воды в растворах для достаточно больших однозарядных катионов (K, Rb, Cs) по сравнению с чистой водой. Положительной гидратацией называется уменьшение подвижности молекул воды в растворах для достаточно малых однозарядных катионов (Li, Na) по сравнению с чистой водой.

Для объяснения явления отрицательной гидратации с использованием пакета программ Гауссиан 98 было проведено компьютерное моделирование структуры гидратированных катионов лития (базис 6-31 G) и калия (базис 3-21G). Число молекул воды в гидратных оболочках данных катионов было выбрано из условия заполненности

первой гидратной сферы и наличия одной молекулы воды во второй гидратной сфере. Для лития мы получили 6 молекул воды в первой сфере, поэтому общее число молекул воды для этого катиона было выбрано равным 7. Для калия мы получили 7 молекул воды в первой сфере, что объясняется большим удалением молекул гидратной воды от катиона калия, вследствие чего в первой сфере калия помещается большее число молекул воды. Поэтому общее число молекул воды при исследовании гидратации калия было выбрано равным 8.

Оптимизированные структуры лития с 7 молекулами воды и калия с 8 молекулами воды представлены на рисунках 1,2. Данные, необходимые для анализа представлены в таблице 1.

Из результатов расчета следует, что ион лития обладает сильным ориентирующим действием на молекулы воды, они расположены так, что катион находится на продолжении биссектрис углов НОН всех молекул воды, углы OLiO (кислороды относятся к соседним молекулам первой сферы) близки к 90° . Молекулы воды первой сферы не образуют между собой водородных связей. Вторая сфера начинает формироваться также как и в молекуле воды, а именно связи O_6HO_7 и O_5HO_7 являются линейными. Молекула воды с кислородом O_7 (вторая сфера, рис.1) координирована относительно молекул воды с кислородами O_6 и O_5 так же как и в структуре жидкой воды, т.е. для этих трех молекул имеет место тетраэдрический тип упаковки. Катионы лития и натрия не разрушают структуру воды. Расстояния от катиона до всех кислородов воды первой сферы равно 1,85 Å, расстояние от катиона до кислорода до воды второй

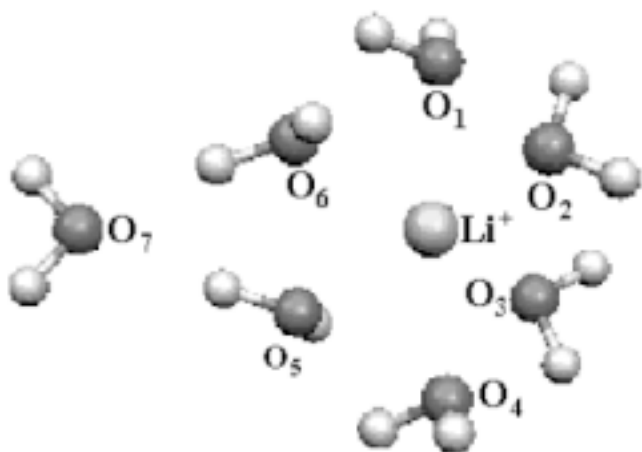


Рис. 1. Структура катиона лития, гидратированного 7 молекулами воды (светлые шарiki – атомы водорода)

сферы равно 4,15 Å. Таким образом, разность расстояний катион – кислород второй сферы и катион – кислород первой сферы равна 2,3 Å.

Структура гидратной оболочки калия совсем другая (рис.2). Молекула воды с кислородом O_7 является молекулой второй гидратной сферы, остальные молекулы воды – молекулы первой сферы. В первой сфере имеется 7 молекул воды. Калий оказывает меньшее ориентирующее действие на молекулы воды первой сферы, по сравнению с литием, что обусловлено удалением молекул воды от катиона. Идет конкуренция между ориентацией молекул воды полем катиона и образованием водородных связей между молекулами воды первой сферы. Уже между молекулами воды первой гидратной сферы образуются водородные связи. Эти связи искажены, углы $ОНО$ отличаются от 180° , их значения лежат в пределах $140 - 160^\circ$. Аналогичные выводы получены в работе [4], выполненной методом молекулярной динамики. Расстояния катион – кислороды первой воды близки между собой, но вследствие образования водородных связей между молекулами воды первой сферы различие между ними сильнее, чем для лития, разброс составляет от 2,8 до 2,9 Å.

Углы OK^+O (кислороды относятся к соседним молекулам первой сферы) либо меньше 90° ($60^\circ - 80^\circ$), либо больше 90° ($120^\circ - 130^\circ$).

Структуры $O - H \cdots O$, возникающие вследствие образования водородных связей между соседними молекулами первой гидратной воды, стремятся расположиться на сфере радиуса 2,8 Å с центром на K^+ , разворачивая молекулы воды. Как следствие этого образование водородной связи $O_7 - H_4 \cdots O_4$ между молекулами воды пер-

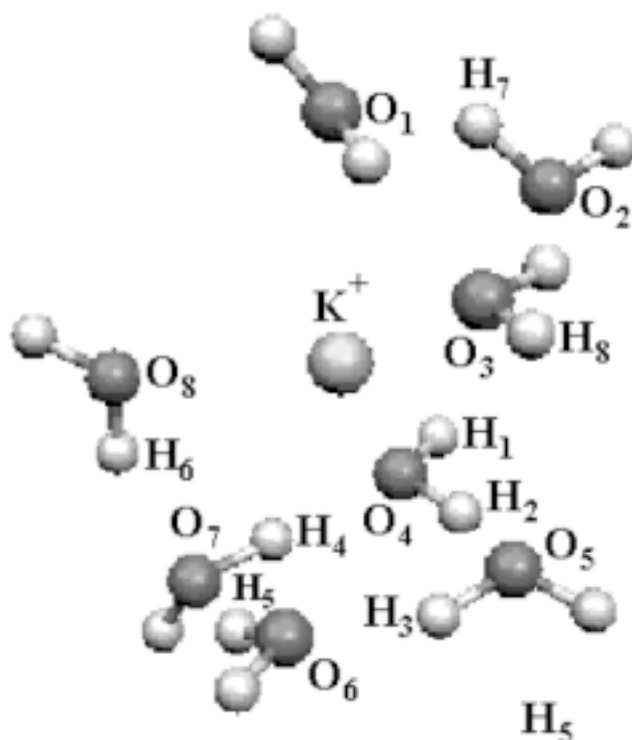


Рис. 2. Структура катиона калия, гидратированного 8 молекулами воды (светлые шарiki – атомы водорода)

вой и второй сфер стремится приблизить кислород молекулы воды второй сферы O_7 к K^+ , поэтому O_7 оказывается от калия на расстоянии 3,6 Å, что гораздо меньше, чем для лития. Таким образом, если расстояние между первой и второй гидратными сферами лития составляет 2,3 Å, то для калия это расстояние равно всего 0,9 Å. При этом под расстоянием между гидратными оболочками мы понимаем разность расстояний катион-кислород второй сферы и катион-кислород первой сферы. В [4] методом молекулярной динамики построены кривые радиального распределения ион-кислород для Na^+ и K^+ , гидратированных 24 молекулами воды и указано на аналогичное различие в расстояниях между первым и вторым максимумами для этих систем.

Таким образом, для реализации обмена молекул воды первой и второй сфер, обмениваемые молекулы в случае гидратированного катиона лития должны пройти расстояние 2,3 Å, а для калия только 0,9 Å. Для жидкой воды расстояние между первым и вторым максимумом на кривой радиального распределения воды составляет 2,1 Å. Это объясняет факт увеличения (уменьшения) подвижности воды для отрицательно (положительно) гидратированного катиона по сравнению с чистой водой.

Мы также сделали аналогичную работу для сульфокатионнообменников, гидратированных 9

молекулами воды. Для этой структуры мы также получили, что расстояние между первой и второй гидратными сферами калия составляет 0,9 А, а лития – 2 А.

Таким образом проведенный расчет позволяет сделать следующий вывод: причиной отрицательной гидратации является разрушение структуры воды крупными катионами, что приводит к тому, что расстояние между первой и второй гидратными сферами отрицательно гидратированных катионов меньше, чем расстояние между максимумами на кривой радиального распределения в чистой воде, а для положительно гидратированных катионов – больше. Как следствие этого энергия активации реакции обмена молекул воды для отрицательно гидратированных катионов меньше, чем для чистой воды, а для положительно гидратированных катионов – больше. Таким образом, проведенный расчет позволяет качественно объяснить механизм отрицательной гидратации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Эйзенберг, В.Кауцман. Структура и свойства воды Л.: 1975. – 277с.
2. В.А. Севрюгин, А.Р.Буданов, Н.Е.Журавлева и др.// Журн.физ.хим. 1999, т.73, №7, с.1233 – 1238.
3. М.Н. Родникова // Журн.физ.хим. 1993, т.67, №2, с. 275 – 280..
4. М.Н. Родникова , С.А. Засыпкин, Г.Г. Маленков// Докл. Акад. наук 1992, т.324, №2, с. 368 – 371.
5. О.Я.Самойлов. Структура водных растворов электролитов. М.:1957. – 180с.