

УДК 541.45

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2005 г. А.А. Резников, В.А. Шапошник

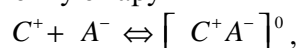
*Воронежский государственный университет*

Неэмпирическим квантово-химическим методом рассчитаны критические расстояния образования ионных пар, которые согласуются с теорией Бьеррума. Визуализирован процесс образования ионных пар в водных растворах хлоридов лития и натрия и проведен расчет их энергий образования.

Семенченко [1] и Бьеррум [2] предположили, что в растворах при увеличении концентрации электролитов и уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя энергия кулоновского взаимодействия ионов  $E_{el}$  может превысить тепловую энергию

$$E_{el} > kT$$

и образовать ионную пару



что приводит к изменению физико-химических свойств электролитов. Бьеррум [2] предложил способ расчета критического расстояния  $q$ , ниже которого ионы образуют ионные пары

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{2 \epsilon kT} \quad (1)$$

( $z_+$  и  $z_-$  – число зарядов катиона и аниона,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура). Для водных растворов 1-1 – электролитов при 25 °С критическое расстояние равно 3.57 Å [3]. Если расстояние между катионом и анионом больше или равно 3.57 [z<sub>+</sub>z<sub>-</sub>], то считают, что ионные пары не образуются. Фуосс [4] обратил внимание на то, что непрерывность функций распределения не позволяет учитывать дискретную молекулярную структуру растворителя. Он предложил называть ионной парой два таких иона, которые находятся в контакте, т.е. между ними отсутствуют молекулы растворителя. Позже стали различать контактные ионные пары (CIP) и сольват-разделенные ионные пары (SSIP), которые не подходят под определения Фуосса [5]. В дальнейшем мы будем называть ионными парами только контактные структуры, состоящие из катиона и аниона. Используемые для исследования ионных пар методы спектроскопии и кондуктометрии не дают информации о наличии молекул растворителя между ионами. Для визуализации процесса образования ионных пар мы применили методы не-

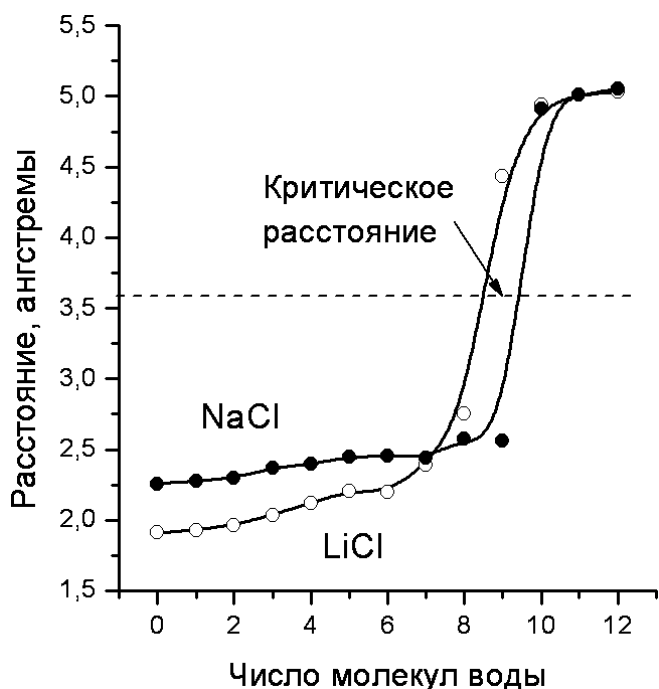
эмпирического квантово-химического расчета, который позволяет получить расположение ионов и молекул в пространстве, заряды атомов и ионов, что было целью настоящей работы.

### МЕТОДИ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Для расчета структуры ионных пар мы применяли неэмпирический расчет ступенчатой гидратации хлоридов лития и натрия, т.е. последовательно добавляя к ионам по одной молекуле воды и рассчитывая структуру.

Было использовано приближение ЛКАО МО Хартри – Фока – Рутаана и базис STO-3G, в котором каждая слэтеровская атомная орбиталь аппроксимируется тремя функциями Гаусса. Все вычисления, проведенные в настоящей работе, выполнены по программе PC GAMESS версии 22 Nov 2004 (R1).

Были рассчитаны структуры от безводной ионной пары хлорида лития и хлорида натрия до гидратированных солей 12 молекулами воды, которые составляли первую гидратную оболочку. Найденные расстояния между ядрами лития и хлорида, натрия и хлорида приведены на рис. 1. При гидратации хлоридов лития и натрия двенадцатью молекулами воды было получено расстояние между ионами близкое к сумме ионных радиусов и диаметра молекулы воды [3], который по данным рентгеноструктурного анализа имеет величину от 2.90 до 3.05 Å. При уменьшении числа гидратированных молекул воды до 9 межйонное расстояние резко уменьшалось. Середина скачка на кривых рис. 1 соответствовала критическому расстоянию 3.57 Å, рассчитанному по теории Бьеррума. При гидратации солей 8 молекулами воды в структурах отсутствовала молекула воды, разделяющая ионы, что означало образование контактных ионных пар. Таким образом, квантово – химический расчет позволил найти как критическое расстояние, ниже которого образуются ионные пары,



**Рис. 1.** Зависимость расстояния между ядрами катиона и аниона в водном растворе хлоридов натрия и лития

так и число гидратных молекул воды, соответствующих такому переходу.

Квантово-химический расчет позволил ответить на вопрос об изменении прочности ион-дипольного взаимодействия на разных стадиях гидратации. Таблица 1 содержит расстояния между катионами и атомом кислорода гидратной воды, а также между анионом и атомом водорода гидратной воды.

Для всех ион-дипольных взаимодействий расстояние в гидрато-разделенных ионных парах при числе гидратированных молекул 12 больше расстояния для контактных ионных пар, вычисленных при числе гидратированных молекул 6, для которых расстояние между ионами становится ниже критического значения Бьерумму (рис.1). Это объясняется конкуренцией за область пространства около катиона или аниона молекул воды. В свою очередь увеличение расстояния ион-дипольного взаимодействия является признаком ослабления энергии гидратационного взаимодействия при росте числа молекул гидратной воды.

Связь катиона лития с молекулами гидратной воды была короче для всех ступеней гидратации, так как ионный радиус лития 0,60 Å меньше ионного радиуса натрия 0,95 Å, что приводит к большей энергии электростатического взаимодействия катионов лития с анионом хлорида в сравнении с соответствующим взаимодействием этих же анионов с катионом натрия. Взаимодействие хлорида с молекулой гидратной воды для этих электролитов мало различается.

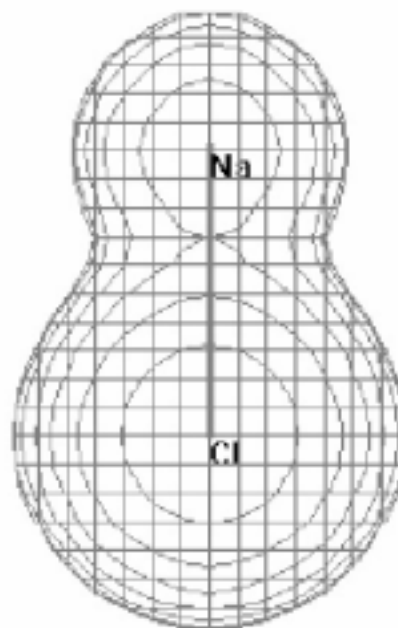
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расстояние между катионами лития и натрия и хлоридом в проведенном нами расчете меньше, чем сумма ионных радиусов негидратированных ионов (хлор 1,81 Å, литий 0,60 Å, натрия 0,95 Å). Таким образом, межъядерное расстояние для хлорида лития должно составлять величину 2,41 Å, а для хлорида натрия 2,76 Å, в то время как рассчитанные нами величины имели значения 1,91 Å для хлорида лития и 2,26 Å для хлорида натрия. Разница объяснима перекрытием электронных облаков и сближением ионов, которое иллюстрирует вычисленное нами распределение электронной плотности для хлорида натрия (рис.2), учет которой дает вычисленное *ab initio* расстояние.

Результатом расчета является визуализация процесса образования ионной пары которое влияет на физико-химические свойства электролита, так как ионная пара не мигрирует в растворе при наложении на систему градиента электрического потенциала. Для иллюстрации состояния до образования ионной пары и при ее образовании мы выбрали структуры с 8 молекулами и 9 молекулами воды (рис.1). Расчет энергии электростатического взаимодействия был проведен по интегрированному уравнению Кулона

$$E = \int_{r_0}^{\infty} \frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon r} dr = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon r_0}, \quad (2)$$

в котором  $z_+$  и  $z_-$  — эффективные зарядовые числа катионов и анионов,  $e_0$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэ-



**Рис. 2.** Распределение электронной плотности в хлориде натрия

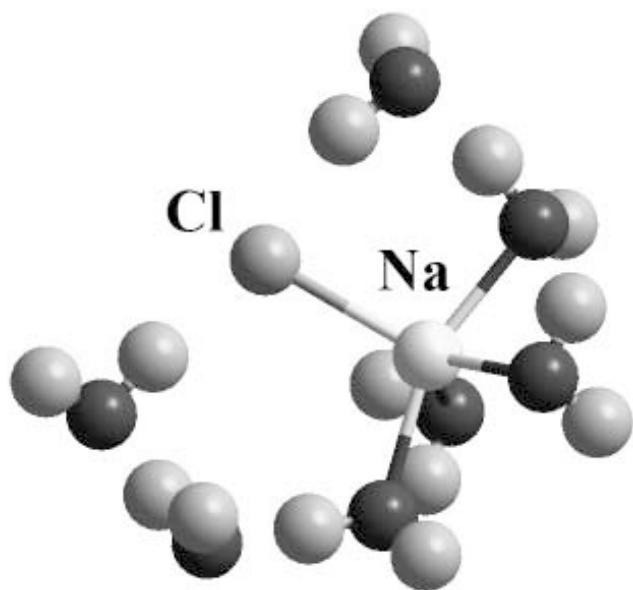


Рис. 3. Оптимизированная структура хлорида натрия, гидратированного семью молекулами воды

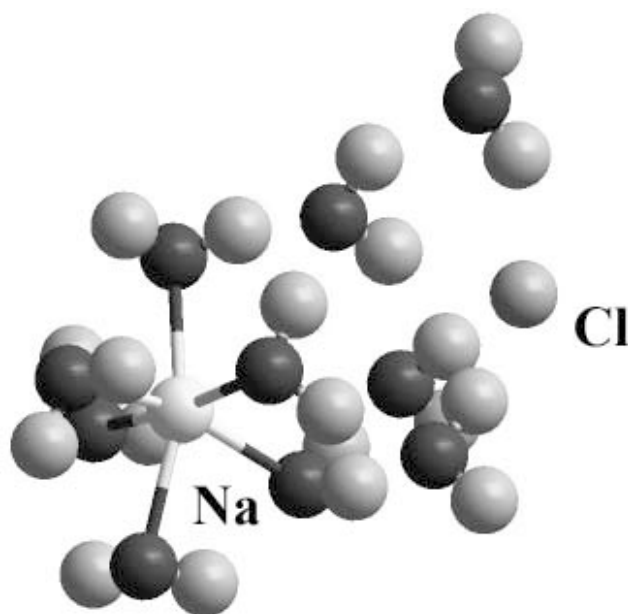


Рис. 4. Оптимизированная модель структуры гидратированной 10 молекулами воды

лектрическая проницаемость,  $r_0$  – расстояние между центрами ядер катиона и аниона.

Для разрыва катиона и аниона в контактной ионной паре примем величину диэлектрической проницаемости, такой как вакууме в связи с отсутствием между ними молекул растворителя. Если взять расстояние между катионом натрия и хлоридом для гидратированного 8 молекулами воды хлорида натрия из проведенного расчета *ab initio*, то по уравнению (2) получим величину 591.2 кДж / моль. В этом случае расстояние между ионами ниже критической величины Бьерумма. Энергия электростатического взаимодействия в структуре с 9 молекулами воды, рассчитанная по уравнению (2) с диэлектрической проницаемостью воды дает величину 3.60 кДж / моль, что существенно отличается от энергии разрыва контактной ионной пары. Можно сделать вывод о том, что при тепловых флуктуациях с энергией 2.4 кДж / моль, вероятность разрыва контактной ионной пары

$$p = \exp \left( - \frac{E}{kT} \right)$$

чрезвычайно мала, в то время как вероятность разрыва гидрато-разделенной ионной имеет величину 0.22. Более реально, что кроме ионной связи для элементарного транспортного акта необходим разрыв водородной связи между гидратными молекулами воды [6], однако дополнительная энергия 19.3 кДж / моль уменьшает вероятность только до вероятности  $7.18 \cdot 10^{-5}$ , которая близка к вероятности флуктуаций, обеспечивающей вязкое течение воды, самодиффузию воды и ее диэлектрическую релаксацию [7].

Близкую к рассчитанной по закону Кулона величину энергии разрыва ионной пары можно получить непосредственно из неэмпирического квантово-химического расчета. Общая энергия ионной пары имеет величину 389933.3 ккал / моль, энергия катиона натрия 101442.7 ккал / моль, хлорида 288356.0 ккал / моль. Вычитая из общей энергии ионной пары энергии ионов натрия и хлорида получаем 134.5 ккал / моль или 562.1 кДж / моль. Расчет электростатической работы по уравнению (2) при межъядерном расстоянии негидратированной ионной пары 2.40 Å хлорида натрия, рассчи-

Табл. 1.

Межъядерные расстояния в гидратированных структурах водных растворов хлоридов лития и натрия

Электролит	Структура	Расстояние, ангстремы	
		Число молекул воды	
		6	12
LiCl	$\text{Li}^+ - \text{O} (\text{H}_2\text{O})$	1.80	2.00
	$\text{Cl}^- - \text{H} (\text{H}_2\text{O})$	1.98	2.04
NaCl	$\text{Na}^+ - \text{O} (\text{H}_2\text{O})$	2.15	2.17
	$\text{Cl}^- - \text{H} (\text{H}_2\text{O})$	1.98	2.07

танном *ab initio* с базисным набором функций 6-21\*\* и диэлектрической проницаемости воды 78.3 [8] дает величину 577.5 кДж / моль, отличающуюся на 2.7% от непосредственного неэмпирического расчета энергий с той же базисной функцией.

Энергии разрыва ионной пары можно рассматривать как энергии активации диссоциации. Вследствие этого отсутствуют реальные вероятности разрыва ионной пары в области стандартных температур и давлений при действии тепловой флуктуации, и растворение солей становится возможным при действии ион-дипольных сил при гидратации. В частности, гидратация хлорида натрия имеет энергию Гиббса 728 кДж / моль, поэтому при добавлении воды происходит растворение.

Результатом работы является квантово-химическое обоснование критического расстояния Бьерума, визуализация образования контактных ионных пар из гидрато-разделенных, доказательство уменьшения межъядерных расстояний при образовании ионной связи, неэмпирический расчет энергий образования ионных пар.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sementschenko W.K.* // *Z. phys. Chem.* 1924. Bd. 112. S. 128.
2. *Vjerrum N.* // *Kgl. Danske Videnskab. Math.-fys. Medd.* 1926. V.7. P. 1.
3. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ. 1963. 646 с.
4. *Fuoss R.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. V. 55. P. 1019.
5. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
6. *Шапошник В.А.* // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. № 5. С. 638.
7. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Ленинград: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
8. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
9. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* *Электрохимия.* М.: Химия, 2001. 623 с.