

СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ИЗБЫТКИ ИОНОВ С ОДНОТИПНЫМ ТЕРМОМ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ (1S_0) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БИПОЛЯРНЫХ ЛИГАНДОВ

Представленный в настоящей статье анализ величин сольватационных избытков ряда одно- и двухзарядных ионов с термом основного состояния 1S_0 в водных растворах глицина и мочевины основан на применении концепции сольватационного избытка А.А. Пендина [1, 2, 3]. Необходимый для расчетов экспериментальный материал по нулевым коэффициентам активности хлоридов кадмия, свинца, щелочных металлов и водорода в водных растворах глицина и мочевины получен методом ЭДС. Термодинамические соотношения, связывающие экспериментально определенные разности эффектов среды исследуемых одно- и двухзарядных ионов с характеристикой избирательности сольватации – сольватационным избытком (СИ) в водных растворах глицина и мочевины приведены в табл.1 и 2. Разности СИ ионов, представленные в табл. 1 и 2, не позволяют сделать каких-либо однозначных суждений о природе компонента растворителя, предпочтительно сольватирующего исследуемые одно- и двухзарядные частицы. Решение данного вопроса возможно при условии выполнимости принципов локализации сольватационных явлений вблизи иона и сохранения сольватационного равновесия (по частицам растворителя) при его движении через область слабо неоднородного растворителя [1, 2].

Таблица 1

Разности сольватационных избытков исследуемых пар ионов в водных растворах глицина при 298⁰К

масс. % глицина	lga _s	$\left(\frac{\partial \lg \gamma_{M_1^0}^0 / \gamma_{M_2^0}^0}{\partial(-\lg a_s)} \right)_{T,P,a_i} = \left(\Gamma_{S(W)}^{M_1^+} - \Gamma_{S(W)}^{M_2^+} \right)$		$\left(\frac{\partial \lg \gamma_{M_1^{02}}^0 / \gamma_{M_3^{02}}^0}{\partial(-\lg a_s)} \right)_{T,P,a_i} = \left(\Gamma_{S(W)}^{M_1^{2+}} - \Gamma_{S(W)}^{M_3^{2+}} \right)$	
		$\Gamma_{S(W)}^{Na^+} - \Gamma_{S(W)}^{Li^+}$	$\Gamma_{S(W)}^{Na^+} - \Gamma_{S(W)}^{H^+}$	$2\Gamma_{S(W)}^{Na^+} - \Gamma_{S(W)}^{Cd^{2+}}$	$2\Gamma_{S(W)}^{Na^+} - \Gamma_{S(W)}^{Pb^{2+}}$
1,5	-2,4582	-0,02	-0,46	-0,10	-0,23
3,0	-2,1585	0,03	-0,53	-0,37	-0,53
5,0	-1,9466	0,06	-0,55	-0,53	-0,70
10,0	-1,6597	0,09	-0,55	-0,69	-0,88
15,0	-1,4877	0,10	-0,53	-0,75	-0,95

Таблица 2

Разности СИ ионов водорода, свинца (кадмия) в водных растворах мочевины

X _{моч}	lg a _w	$2\Gamma_{S(W)}^{H^+} - \Gamma_{S(W)}^{M^{2+}} = -\frac{X_s}{X_w} \cdot \frac{\partial(\lg \gamma_{H^+}^{02} / \gamma_{M^{2+}}^0)}{\partial(-\lg a_w)}$	
		$2\Gamma_{S(W)}^{H^+} - \Gamma_{S(W)}^{Pb^{2+}}$	$2\Gamma_{S(W)}^{H^+} - \Gamma_{S(W)}^{Cd^{2+}}$
0,032	-0,0129	1,59	1,66
0,070	-0,0275	1,62	1,69
0,114	-0,0460	1,50	1,56

0,167	-0,0915	1,49	1,52
-------	---------	------	------

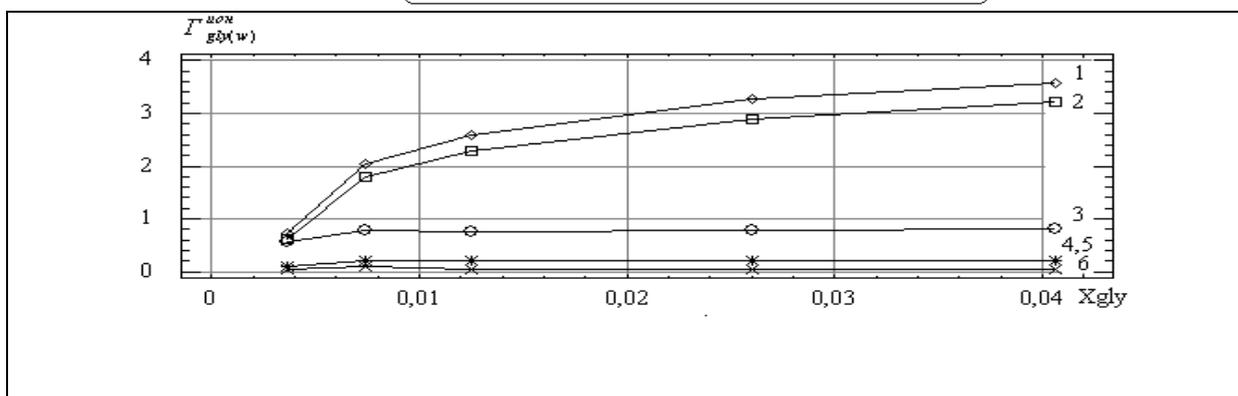
Тогда для индивидуального СИ иона в предельно разбавленном по 1:1 электролиту растворе справедливо следующее соотношение, которое было применено для определения индивидуальных СИ исследуемых ионов в водных растворах глицина:

$$\Gamma_{s(w)}^{Li^+} = \frac{(1-t_{Li^+}^0) \cdot W_s^0(NaCl) - (1-t_{Na^+}^0) \cdot W_s^0(LiCl) - [\Gamma_{s(w)}^{Na^+} - \Gamma_{s(w)}^{Li^+}] \cdot t_{Na^+}^0 \cdot (1-t_{Li^+}^0)}{t_{Na^+}^0 \cdot (1-t_{Li^+}^0) - t_{Li^+}^0 \cdot (1-t_{Na^+}^0)} \quad (1),$$

где $W_s^0(NaCl), W_s^0(LiCl)$ - предельные коэффициенты сопряженного переноса неэлектролита, определенные по неводному компоненту водно-органического растворителя; $t_{Li^+}^0, t_{Na^+}^0$ - предельные числа переноса ионов Li^+ и Na^+ ; $[\Gamma_{s(w)}^{Na^+} - \Gamma_{s(w)}^{Li^+}]$ - разность сольватационных избытков ионов Na^+ и Li^+ , определенная по водному компоненту бинарного растворителя; $\Gamma_{s(w)}^{Li^+}$ - индивидуальный сольватационный избыток ионов Li^+ , определенный по неводному компоненту бинарного растворителя.

В уравнении (1) предельные коэффициенты сопряженного переноса неводного компонента, предельные числа переноса ионов Li^+ и Na^+ в водных растворах глицина взяты в работе [3]. Рассчитанные индивидуальные СИ исследуемых ионов в водных растворах глицина представлены на рис.1. Из рисунка 1 видно, что СИ, определенные по глицину, являются положительными числами. Это говорит о предпочтительной сольватации глицином исследуемых заряженных частиц в водных растворах. Для этих же ионов установлен ряд по степени увеличения их сольватационных избытков:

$$\Gamma_{s(w)}^{Pb^{2+}} > \Gamma_{s(w)}^{Cd^{2+}} > \Gamma_{s(w)}^{H^+} > \Gamma_{s(w)}^{Li^+} \approx \Gamma_{s(w)}^{Na^+} > \Gamma_{s(w)}^{Cl^-} \quad (I)$$



№ _{рис}	1	2	3	4	5	6
X _{Gly}	$\Gamma_{S(W)}^{Pb^{2+}}$	$\Gamma_{S(W)}^{Cd^{2+}}$	$\Gamma_{S(W)}^{H^+}$	$\Gamma_{S(W)}^{Li^+}$	$\Gamma_{S(W)}^{Na^+}$	$\Gamma_{S(W)}^{Cl^{-}}$
0,0036	0,73	0,62	0,57	0,10	0,10	0,05
0,0074	2,03	1,80	0,77	0,20	0,20	0,09
0,0125	2,58	2,29	0,76	0,20	0,20	0,04
0,0260	3,26	2,90	0,78	0,20	0,20	0,03
0,0406	3,58	3,21	0,80	0,20	0,20	0,05

Рис. 1 Сольватационные избытки одно- и двухзарядных ионов в водных растворах глицина при 298° K

Оценка индивидуальных СИ исследуемых ионов в водных растворах мочевины проводилась при использовании значений $\Gamma_{S(W)}^{H^+}$, взятых в работе [3] и величин разности СИ $\left(2\Gamma_{W(W)}^{H^+} - \Gamma_{W(S)}^{M^{2+}}\right)$, определенных экспериментально и представленных в табл. 2. Полученные величины СИ двух- и однозарядных ионов в водных растворах мочевины приведены на рис. 2.

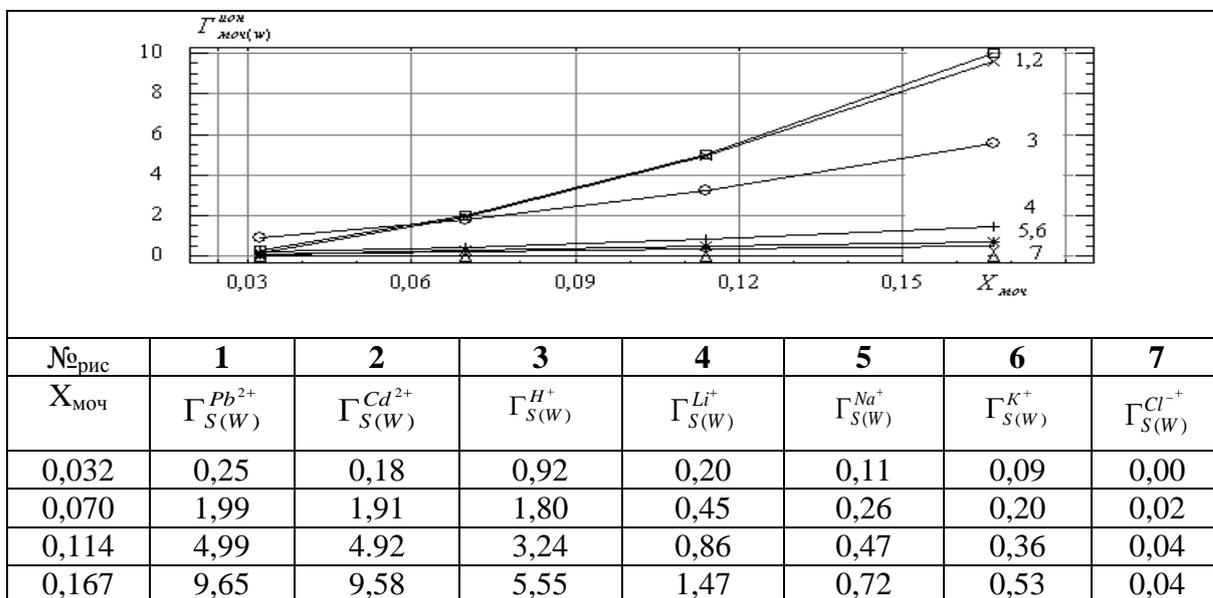


Рис. 2 Сольватационные избытки одно- и двухзарядных ионов в водных растворах мочевины при 298⁰ К

Из рисунка 2 видно, что СИ исследуемых ионов, определенные по мочеине, также являются положительными числами. Это говорит о том, что мочеина, так же как и глицин, предпочтительно сольватирует исследуемые заряженные частицы в водных растворах. Обращает на себя внимание, что для СИ ионов в водных растворах мочевины также справедлив ряд (I):

$$\Gamma_{моч}^{Pb^{2+}} > \Gamma_{моч}^{Cd^{2+}} > \Gamma_{моч}^{H^+} > \Gamma_{моч}^{Li^+} > \Gamma_{моч}^{Na^+} > \Gamma_{моч}^{Cl^-}$$

Чтобы понять выявленную закономерность, рассмотрим вклады специфической и неспецифической сольватации в формирование индивидуальных СИ ионов ($\Gamma_{S(W)}^{ион}$), применяя модели ионной сольватации, концептуально связанные с понятием сольватационного избытка. В частности, модифицированное уравнение Борна для энергии сольватации иона, как работы переноса заряженного проводящего шарика из одной среды в другую, полученное А.А. Русановым и Ф.М. Куни [4] в рамках феноменологической термодинамики при строгом учете поверхностных явлений:

$$\Delta G_i^{сольв} = \Delta G_o^П - 4\pi g_i \Delta P + \frac{g_i^2}{2} \Delta \left(\frac{1}{Dr_i} \right) \quad (2)$$

В уравнении (2) первое слагаемое имеет смысл работы внесения в растворитель гипотетической частицы, которая, не обладая зарядом, тождественна иону во всех других отношениях. Второе слагаемое включает величину ΔP , характеризующую избыточную поляризацию [5] у поверхности иона, обусловленную изменением структуры среды в непосредственной близости от поверхности. Третье слагаемое, впервые полученное Борном в модели равномерно проводящего шарика в континууме, отражает изменение химической работы сольватации иона при его переносе из одной среды в другую. Уравнение (2), в соответствии с представлениями А.А. Пендина об избирательности

сольватации [3], позволяет выделить три слагаемых индивидуального сольватационного избытка иона ($\Gamma_{S(W)}^{ион}$), феноменологическая связь которых может быть определена соотношением, приведенном на рис.3.

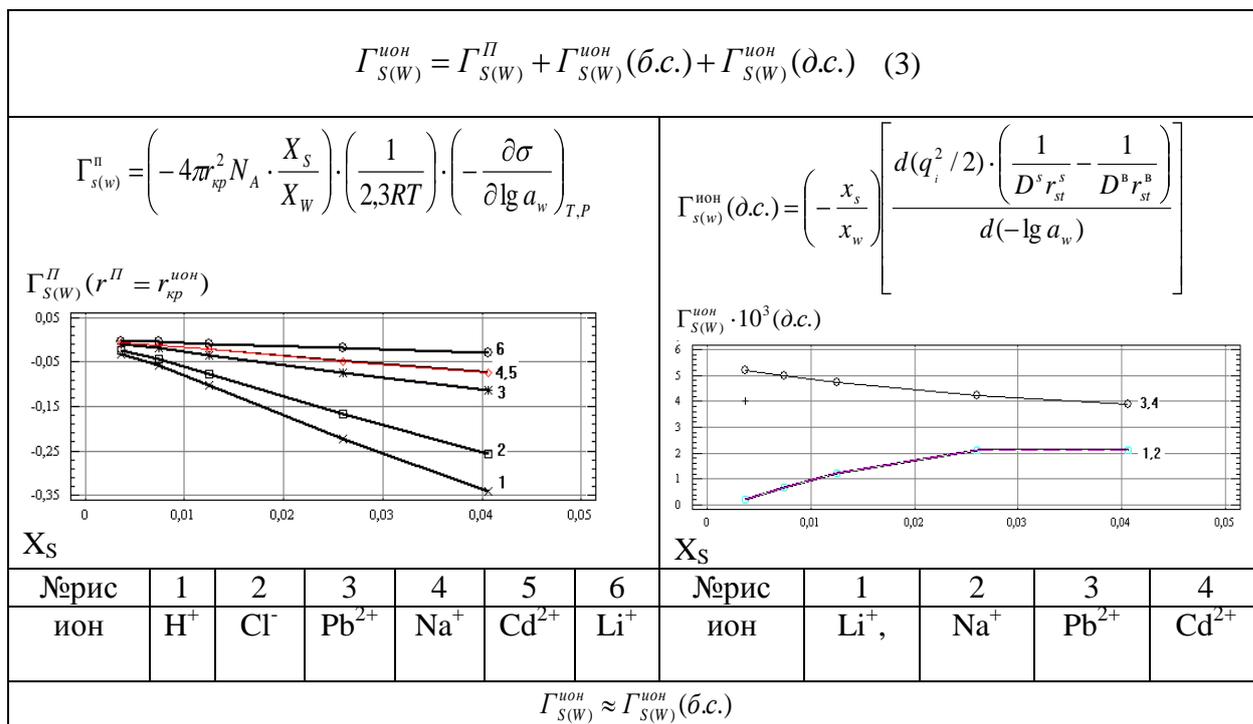


Рис. 3 Составляющие сольватационных избытков одно- и двухзарядных ионов в водных растворах глицина при 298⁰ К

Заметим, что величина $\Gamma_{S(W)}^{\Pi}$ - это составляющая СИ иона на поверхности нейтральной, но изоструктурной иону частицы с $r = r_{кр}^{ион}$. Значение $\Gamma_{S(W)}^{ион}(\text{бл.ж.сольв.})$ представляет собой составляющую СИ иона, сосредоточенную в области ближней сольватации, где молекулы растворителя заметно лишены поступательных степеней свободы, совершают броуновское движение вместе с ионом и находятся в активном обменном равновесии с остальными молекулами растворителя. Составляющая СИ иона - $\Gamma_{S(W)}^{ион}(\text{дальн.сольв.})$ характеризует сольватационный избыток заряженной частицы, сосредоточенный в области дальней сольватации, где молекулы растворителя испытывают лишь упорядочивающее влияние со стороны первично сольватированного иона без потери поступательных степеней свободы. В рамках общепринятой концепции разделения сольватирующих частиц на частицы ближнего, дальнего и невозмущенного растворителя [6], в оценках $\Gamma_{S(W)}^{\Pi}$ разумно использовать кристаллографические радиусы ионов, а $\Gamma_{S(W)}^{ион}(\text{дальн.сольв.})$ - Стоксовские радиусы ионов и макроскопические диэлектрические постоянные бинарного растворителя заданного состава. Сольватационный избыток на поверхности нейтральной, но изоструктурной иону частицы ($\Gamma_{S(W)}^{\Pi}$) с $r = r_{кр}^{ион}$, рассчитывали в пренебрежении поправками на кривизну полости [3] по уравнению 3 на рис. 3. Составляющая СИ ионов в области дальней сольватации $\Gamma_{S(W)}^{ион}(\text{дальн.сольв.})$ определялась в рамках модели Борна при использовании Стоксовских радиусов ионов в водных растворах глицина заданного состава в виде соотношения, также приведенного на рис.3. Из рисунка видно, что сольватоактивным компонентом бинарного растворителя на поверхности полости, размеры которой соответствуют кристаллографическим радиусам ионов, является вода, так как величины $\Gamma_{S(W)}^{\Pi}$, определенные по глицину, отрицательны.

Однако, сольватоактивным компонентом в дальнем окружении ионов является глицин, так как величины $\Gamma_{S(W)}^{ион}$ (дальн. сольв.), определенные по неводному компоненту, положительны. Обращает на себя внимание малость численных значений составляющих СИ ионов на нейтральной полости и в области дальней сольватации.

Таким образом, можно заключить, что СИ ионов в водных растворах глицина формируются в первой координационной сфере заряженных частиц, т.е. в области ближней сольватации, при этом выполняется условие $\Gamma_{S(W)}^{ион} \approx \Gamma_{S(W)}^{ион} (б.с.)$.

Вместе с тем, поскольку активационные параметры вязкого течения водных растворов биполярных лигандов (глицин, мочевины), их поверхностные свойства достаточно близки, то можно утверждать, что СИ ионов в водных растворах мочевины также формируются в первой координационной сфере заряженных частиц, т.е. в области ближней сольватации. Здесь также выполняется условие $\Gamma_{S(W)}^{ион} \approx \Gamma_{S(W)}^{ион} (б.с.)$.

Заметим, что если ионы неспецифически сольватированы в первой координационной сфере, то величины $\Gamma_{S(W)}^{ион}$ должны быть пропорциональны отношению их квадратов заряда и кристаллографических (ионных) радиусов:

<i>Неспецифическая ближняя сольватация</i>	$\Gamma_{S(W)}^{ион} \approx \Gamma_{S(W)}^{ион} (б.с.) = f(q_{ион}^2 / r_{кр.}^2)$
--	---

Этот тип избирательной сольватации реализуется для ионов Li^+ , Na^+ , Cl^- , которые можно рассматривать как жесткие проводящие сферы разных размеров. При этом сольватационные избытки малочувствительны к природе биполярного лиганда и зависят лишь от радиуса однозарядного иона в водных растворах мочевины и глицина одинаковых составов. Вместе с тем, величины СИ ионов водорода, кадмия и свинца не пропорциональны отношению их квадратов заряда и кристаллографических (ионных) радиусов в водных растворах глицина и мочевины, соответственно. Сольватационные избытки оказались зависимы как от природы иона, так и биполярного лиганда. Обнаруженная специфичность избирательности сольватации H^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} обусловлена процессами комплексообразования этих ионов с цвиттер-ионом глицина и мочевины, соответственно, в водных растворах, локализованных в первой координационной сфере заряженной частицы. Представляется важным отметить, что изменение величин СИ в ряду ионов H^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} является симбатным изменению их констант устойчивости, рассчитанных ранее, с биполярным лигандом:

<i>Специфическая ближняя сольватация</i>	
$\Gamma_{HA^{\pm}}^{Pb^{+2}} \succ \Gamma_{HA^{\pm}}^{Cd^{+2}} \succ \Gamma_{HA^{\pm}}^{H^+}$	$\beta_{111}^{[Pb(OH)(HA^{\pm})]^+} \succ \beta_{111}^{[Cd(OH)(HA^{\pm})]^+} \succ \beta_{11}^{[H(HA^{\pm})]^+}$

Полученный результат указывает на возможность феноменологической связи величин сольватационных избытков и термодинамических констант образования комплексов этих ионов с цвиттер-ионом глицина и мочевины в их водных растворах. Данный вывод открывает большие описательные возможности СИ ионов, как базового параметра в определении термодинамических констант образования комплексов ионов с биполярным лигандом в водных растворах.

Литература:

1. Пендин А.А. Избирательность сольватации и термодинамические свойства растворов неэлектролитов // ЖФХ. – 1989. - № 7. – Т.63. – С.1793-1798
2. Пендин А.А. Избирательная сольватация неэлектролитов в бинарных растворителях // ЖФХ. – 1985. – №1. – С.67-71

3. Карабаев С.О., Пендин А.А. Эффекты избирательной сольватации ионов и неэлектролитов в бинарных растворителях. Бишкек: КГНУ, 2001. – 121 с.
4. К расчету работы сольватации иона в модели Борна / А.И. Русанов, Ф.М. Куни // ЖФХ.-1984.- Т. 58.-№9.-С.2336-2338.
5. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А. и др. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов.- Л.: Химия, 1982. - С.240.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. - Л.: Химия, 1976. – 327 с.