ДО ТЕОРІЇ КАТІОННОГО ГІДРОЛІЗУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

М. Ф. Головко[1,2], Ю. В. Калюжний[1], М. Ю. Дручок[1]

[1] *Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, вул. Свєнціцького, 1, Львів, 79011, Україна*

[2] *Львівський національний університет імені Івана Франка кафедра теоретичної фізики вул. Драгоманова, 12, 79005, Львів, Україна*

(Отримано 20 грудня 1999 р.)

Проведено дослідження впливу валентности катіона на структуру його гідратної оболонки. Дослідження виконані в рамках техніки інтеґральних рівнянь із використанням моделі центральних сил для опису води. Виявлена значна модифікація внутрімолекулярної структури води в гідратній оболонці високовалентних катіонів, а також ефект утрати певної кількости атомів водню гідратною оболонкою. Отриманий результат інтерпретується гідролізом води високовалентними катіонами.

Ключові слова: бінарні функції розподілу, метод інтеґральних рівнянь, водні розчини електролітів, модель центральних сил, гідратація, катіонний гідроліз.

PACS number(s): 82.70.Dd, 61.20.–p, 61.20.Gy, 61.20.Ne, 61.20.Qg, 02.30.Rz

I. ВСТУП

При обговоренні ролі води у водних розчинах електролітів уважають, що вода, як розчинник з високою діелектричною проникністю, сприяє дисоціяції електроліту на йони та їх гідратацію. Водночас молекули води можуть виступати σ–донорами, реаґуючи як нуклеофільні ліґанди з високовалентними металічними йонами. Така йон–водна реакція відома як явище гідролізу [1,2], у результаті чого гідратну оболонку йона покидає h протонів, перетворюючи гідратований йон $[M(\mathrm{H_2O})_n]^{Z+}$ у сполуку типу $[M\mathrm{O}_n\mathrm{H}_{2n-h}]^{(Z-h)+}$. Число h є одною з основних характеристик гідролізу, відоме як молярне відношення гідролізу. При цьому гідролізно–гідратні структури $[M\mathrm{O}_n\mathrm{H}_{2n-h}]^{(Z-h)+}$ у хемічному аспекті можуть бути гідроксоаквайонами при $h < n$, гідроксойонами при $h = n$, оксогідроксойонами при $h > n$ або оксидами при $h = 2n$.

Гідроліз є першим етапом на шляху утворення багатоядерних йонних структур у водних розчинах електролітів [2]. Вияснення природи гідролізно–гідратних та багатоядерних йонних структур представляє фундаментальний інтерес у фізико–хемії розчинів і є важливим для розуміння ряду природних та індустріяльних процесів, що виникають, починаючи від ядерних технологій і закінчуючи екологією [3]. Серед них, зокрема, актуальні екологічні аспекти, зумовлені поширенням радіоактивних трансуранових елементів у водних середовищах, унаслідок аварій на атомних електростанціях.

Останнім часом для моделювання різноманітних властивостей води і водних розчинів електролітів широко застосовують методи комп'ютерного моделювання [4,5]. При цьому для опису молекул води використовують різноманітні як жорсткі, так і нежорсткі моделі. У рамках жорстких моделей воду розглядають як сукупність жорстко зв'язаних між собою точкових зарядів. Водночас електростатична взаємодія з участю молекул води доповнюється певною неелектростатичною взаємодією. Прикладами таких моделей є модель ST2 [6], MCY [7], SPC [8],TIP4P [9] та інші. Ці моделі виявилися продуктивними при описі гідратаційної структури йонів, їх впливу на сітку водневих зв'язків та інших характеристик. Однак унаслідок своєї жорсткости вони є повністю непридатними для опису впливу йонів на внутрімолекулярні властивості води, з якими і пов'язаний гідроліз.

Придатнішими для цієї мети є моделі центральних сил [10–12], у рамках яких молекулу води розглядають як суміш атомів кисню і водню з певними ефективними зарядами. У межах цієї моделі міжчастинкові взаємодії описуються сферичними парними потенціялами, причому реальна геометрія молекули води забезпечується відповідним вибором потенціялів взаємодії атомів водню між собою, а також з атомами кисню. Комп'ютерні дослідження з використанням моделі центральних сил [12], проведені в групі К. Гайнцінґера [5,13,14] для ряду двовалентних катіонів, показали, що врахування взаємодії йонів з молекулами води веде до збільшення внутрімолекулярної OH відстані для молекул води в йонній гідратаційній оболонці порівнянно з чистою водою. Так, наприклад, у гідратаційній оболонці йона Be^{+2} внутрімолекулярна OH відстань дорівнює 1.0059A, порівняно з 0.976A для чистої води. Можна сподіватися, що дальше збільшення йон–молекулярної взаємодії внаслідок збільшення валентности катіонів приведе до відриву певної кількости атомів водню з гідратної оболонки, тобто до гідролізу. Однак подібні дослідження, на жаль, не проводились.

Важливою особливістю моделі центральних сил є її відносна простота і сферичний характер міжчастинкової взаємодії, що дозволило використати для її вивчення поряд з технікою комп'ютерного моделювання методику інтеґральних рівнянь у гіперланцюжковому наближенні HNC, доповненому різними схемами врахування елементарних діяграм [15–19]. У проведених дослідженнях, в основному, розглянуто чисту воду, а спроби поширити теорію на водні розчини електролітів стосувались тільки водного розчину кухонної солі, де ефекти гідролізу є несуттєвими.

Виясненню механізму катіонного гідролізу у водних розчинах електролітів і присвячена наша праця. Для опису води використано модель центральних сил. Це дозволило при виконанні досліджень скористатись технікою інтеґральних рівнянь, простішою порівняно з технікою комп'ютерного моделювання. Аналіз проведено в межах модельної системи, яку у випадку одновалентних йонів використано в комп'ютерних моделюваннях водного розчину кухонної солі [20]. Основна увага в праці зосереджена на дослідженні структури гідратної оболонки катіона, що описується відповідними йон–водними функціями розподілу при безмежному розведенні йонів.

При збільшенні валентности катіона виявлено ефект утрати певної кількости атомів водню гідратною оболонкою йона. Отриманий результат інтерпретуємо як ефект гідролізу води високовалентними катіонами. Показано, що цей ефект, несуттєвий для одно– та двовалентних йонів, починає проявлятись у гідратній структурі тривалентних йонів і при дальшому зростанні валентности катіона стає особливо суттєвим. При цьому відбувається певна модифікація молекул води в гідратній оболонці, що проявляється у збільшенні різниці положення першого максимуму функцій розподілу катіона з киснем і воднем зі зростанням валентности йона.

II. МОДЕЛЬ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ЕЛЕКТРОЛІТУ

Описані в цій праці дослідження виконано в рамках моделі, яку в частковому випадку одновалентних йонів використовували в [20] під час комп'ютерного моделювання водного розчину кухонної солі. При цьому, маючи на меті з'ясування мікроскопічного механізму гідролізу води, для опису води скористаємось моделлю центральних сил, дещо модифікованою до моделі CF1 в [21]. У цій моделі атоми водню й кисню мають ефективні заряди $q_{\mathrm{H}} = 0.32983e$, $q_{\mathrm{O}} = -2q_{\mathrm{H}}$, де e — елементарний електричний заряд, і взаємодіють через парні потенціяли

$$U_{\mathrm{OO}}(r) = \frac{144.538}{r} + \frac{26758.2C_1}{r^{8.8591}} - 0.25e^{-4(r-3.4)^2} - 0.25e^{-1.5(r-4.5)^2},$$

$$U_{\mathrm{HH}}(r) = \frac{36.1345}{r} + \frac{18}{1+e^{40(r-2.05C_2)}} - 17e^{-7.62177(r-1.45251)^2},$$

$$U_{\mathrm{OH}}(r) = -\frac{72.269}{r} + \frac{6.23403}{r^{9.19912}} - \frac{10}{1+e^{40(r-1.05)}} - \frac{4}{1+e^{5.49305(r-2.2)}}, \tag{1}$$

які вибрані так, що вони відтворюють геометрію та дипольний момент молекули, а також тетраедричну конфіґурацію води, сформовану водневими зв'язками. В CF1 $C_1 = 0.9$, $C_2 = 1/1.025$. При цьому відстань вимірюється в Å, а енергія в ккал/моль.

Взаємодію йона $M^+ = \mathrm{Na}^+$ з водою описуємо відповідно потенціялами [20]:

$$U_{M^+\mathrm{O}}(r) = U^{(\text{кул})}_{M^+\mathrm{O}}(r) - \frac{36.677}{r^2} + 116862\, e^{-4.526r},$$

$$U_{M^+\mathrm{H}}(r) = U^{(\text{кул})}_{M^+\mathrm{H}}(r) + \frac{7.479}{r^2} + 99545\, e^{-7.06r}, \tag{2}$$

де як і для потенціялів (1), відстань вимірюється в Å, а енерґія в ккал/моль. В (2) окремо виділено кулонівську складову:

$$U^{(\text{кул})}_{\alpha\beta}(r) = \frac{331.67 \cdot q_\alpha q_\beta}{r}, \tag{3}$$

де $q_{M^+} = e$.

З метою вивчення гідролізу в цій праці ми зупинимось на модельній системі, яка відрізняється від водного розчину солі NaCl зміною валентности Z металічного йона.

Розрахунок кореляційних функцій базується на методиці розв'язку інтеґральних рівнянь типу Орнштайна–Церніке (OZ):

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_\eta \rho_\eta \int c_{\alpha\eta}(r_{13}) \cdot h_{\eta\beta}(r_{32})\, d\mathbf{r}_3, \tag{4}$$

де $h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$ — парна кореляційна функція взаємодії між частинками сортів α і β, ρ_η — густина частинок сорту η.

У нашому випадку модель включає чотири сорти йонів: кисню O^{2-}, водню H^{+} та йонів M^{Z+} та Cl^{-}.

При безмежному розведенні йонів система інтеґральних рівнянь розпадається на підсистему інтеґральних рівнянь, що описують відповідно чисту воду

$$h_{\rm OO}(r_{12}) = c_{\rm OO}(r_{12}) + \rho_{\rm O}\int c_{\rm OO}(r_{13})\cdot h_{\rm OO}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3$$
$$+\,\rho_{\rm H}\int c_{\rm OH}(r_{13})\cdot h_{\rm HO}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3,$$
$$h_{\rm OH}(r_{12}) = c_{\rm OH}(r_{12}) + \rho_{\rm O}\int c_{\rm OO}(r_{13})\cdot h_{\rm OH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3$$
$$+\,\rho_{\rm H}\int c_{\rm OH}(r_{13})\cdot h_{\rm HH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3,$$
$$h_{\rm HH}(r_{12}) = c_{\rm HH}(r_{12}) + \rho_{\rm O}\int c_{HO}(r_{13})\cdot h_{\rm OH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3$$
$$+\,\rho_{\rm H}\int c_{\rm HH}(r_{13})\cdot h_{\rm HH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3, \qquad (5)$$

та гідратну оболонку катіона

$$h_{M\rm O}(r_{12}) = c_{M\rm O}(r_{12}) + \rho_{\rm O}\int c_{M\rm O}(r_{13})\cdot h_{\rm OO}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3$$
$$+\,\rho_{\rm H}\int c_{MH}(r_{13})\cdot h_{HO}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3,$$
$$h_{MH}(r_{12}) = c_{MH}(r_{12}) + \rho_{\rm O}\int c_{M\rm O}(r_{13})\cdot h_{\rm OH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3$$
$$+\,\rho_{\rm H}\int c_{MH}(r_{13})\cdot h_{\rm HH}(r_{32})\,d\mathbf{r}_3, \qquad (6)$$

де $\rho_{\rm H}$, $\rho_{\rm O}$ — відповідно густини атомів водню й кисню в системі,

$$\rho_{\rm H} = 2\rho_{\rm O}. \qquad (7)$$

Маючи на меті вивчення катіонного гідролізу, розгляд аніон–водних та йон–йонних функцій розподілу опустимо. Як видно з рівняння (6), опис гідратної оболонки катіона виражається через кореляційні функції чистої води, які знаходимо з розв'язку системи рівнянь (5).

Для розв'язання інтеґральних рівнянь повинна бути використана умова замикання, яка в точному вигляді має форму гіперланцюжкового наближення:

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}(r)+t_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\}-t_{\alpha\beta}(r)-1, \qquad (8)$$

де $t_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)$.

Функції $B_{\alpha\beta}(r)$ ураховують безмежну суму елементарних місткових діяграм, і, власне, із способом їх задання й пов'язані різні наближення в теорії інтеґральних рівнянь. Для води в рамках моделі центральних сил урахування цих функцій є суттєвим при застосуванні теорії інтеґральних рівнянь. Нехтування цими діяграмами веде до звичайного гіперланцюжкового наближення, яке є зовсім некоректним порівняно з даними комп'ютерного моделювання [22]. У праці [15] для опису внеску від функцій $B_{\alpha\beta}(r)$ для води було використано відповідні функції моделі твердих сфер. Пізніше в [16] ці результати були поліпшені з метою коректнішого опису внутрімолекулярної частини функції розподілу $g_{\rm HH}(r)$. Однак, незважаючи на успіх цього підходу при описі води, розрахунок функцій $B_{\alpha\beta}(r)$ на основі даних комп'ютерного моделювання для кореляційних функцій $g_{\alpha\beta}(r)$ показав, що функції $B_{\alpha\beta}(r)$ мають різні знаки для різних сортів [23]. Зокрема, функції $B_{\rm OO}(r)$ і $B_{\rm HH}(r)$, як і в моделі суміші твердих сфер [15], є негативними, тоді як функція $B_{\rm OH}$ має протилежний знак. Детальніше ці функції були досліджені в праці [18]. Отримані при цьому результати для функцій $B_{\alpha\beta}(r)$ для моделі CF1 надав нам Гаймет, вони зображені на рис. 1 для температури 25^{o}C і густини води 1г/см^3. З їхньою допомогою бінарні функції розподілу чистої води розраховуємо на основі експоненційної формули

$$g_{\alpha\beta}(r) = \exp\{-\beta U_{\alpha\beta}(r) + t_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\}. \qquad (9)$$

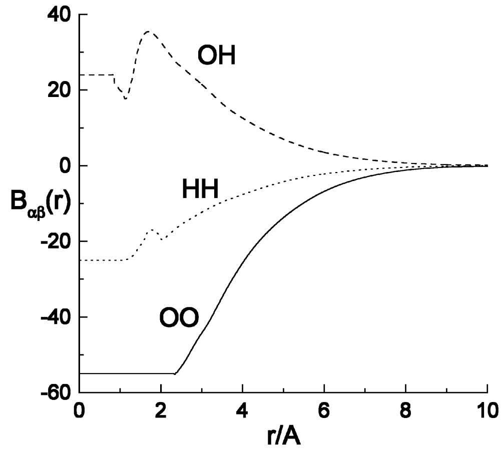

Рис. 1. Місткові діяграми для води при нормальних умовах.

Розв'язок системи рівнянь OZ+HNC проводимо методом прямих ітерацій Пікарда, що передбачає уникнення розрахунку інтеґралів згортки в (4) переходом у k–простір. Така процедура повинна супроводжуватися "вкороченням" кулонівської взаємодії для успішного інтеґрування, а саме:

$$U^{sh}_{\alpha\beta}(r) = U_{\alpha\beta}(r) - U^{l}_{\alpha\beta}(r). \qquad (10)$$

Далекосяжну частину беремо у вигляді:

$$U^l_{\alpha\beta}(r) = \frac{331.67 \cdot q_\alpha q_\beta \cdot \mathrm{erf}(\lambda r)}{r}, \tag{11}$$

якій відповідає фур'є–образ

$$\hat{U}^l_{\alpha\beta}(k) = 4\pi \frac{331.67 \cdot q_\alpha q_\beta \cdot \exp(-k^2/4\lambda^2)}{k^2}, \tag{12}$$

де $\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^z e^{-x^2} dx$ — функція помилок.

Розбиття потенціялу на короткосяжну та далекосяжну частини веде до відповідного розбиття кореляційних функцій:

$$c^{sh}_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \beta U^l_{\alpha\beta}(r), \tag{13}$$

$$t^{sh}_{\alpha\beta}(r) = t_{\alpha\beta}(r) - \beta U^l_{\alpha\beta}(r). \tag{14}$$

Відповідно замикання (8) набере вигляду:

$$c^{sh}_{\alpha\beta}(r) = \exp\{-\beta U^{sh}_{\alpha\beta}(r) + t^{sh}_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r)\} - t^{sh}_{\alpha\beta}(r) - 1. \tag{15}$$

Оцінку збіжности ітеративного процесу проводимо оцінкою параметра розбіжности результатів розв'язку з двох послідовних ітерацій (n і $n+1$):

$$S = \sum_{\alpha,\beta} \int\limits_0^\infty |t^{(n+1)}_{\alpha\beta}(r) - t^{(n)}_{\alpha\beta}(r)|^2 dr. \tag{16}$$

Отримані таким чином функції розподілу для води добре узгоджуються з даними комп'ютерного моделювання. Ці функції $h_{\alpha\beta}(r)$ для чистої води згідно з (6) є вихідними для розрахунку катіон–водних функцій розподілу при безмежному розведенні йонів. На жаль, будь–які дані про елементарні діяграми для йон–водних функцій розподілу відсутні, тому ми, як і в [17] для водного розчину солі NaCl, при розрахунку йон–водних функцій розподілу внеском елементарних діяграм знехтуємо, покладаючи $B_{M\alpha}(r) = 0$.

У результаті йон–водні функції розподілу при безмежному розведенні йонів подаємо в експонентній формі

$$g_{M\alpha}(r) = e^{-\beta U_{M\alpha}(r) + t_{M\alpha}(r)} \tag{17}$$

і розраховуємо згідно з рівняннями (6), (8).

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На основі описаної вище методики були розраховані бінарні функції розподілу катіона з киснем та воднем молекули води $g_{MO}(r)$ і $g_{MH}(r)$ при різних значеннях валентности катіона $Z+$ від 1 до 6. На додаток були розраховані також біжучі координаційні числа $n_{\alpha\beta}(r)$:

$$n_{M\alpha}(r) = 4\pi\rho_\alpha \int\limits_0^r R^2 g_{M\alpha}(R)\, dR. \tag{18}$$

Вони описують кількість атомів сорту α (кисню або водню в цьому випадку), що знаходяться в межах сфери радіуса r, у центрі якої є катіон M. Тут α — або кисень (α=O), або водень (α=H).

Отримані результати зображені на рис. 2. Відповідні результати для біжучих координаційних чисел подано на рис. 3.

Основні результати рис. 2 та рис. 3 представлені також у таблиці 1.

	r_{max}, A	$g(r_{max})$	r_{min}, A	$n(r_{min})$
M^+O	2.29	5.005	3.095	5.557
M^+H	2.857	2.311	3.49	14.438
M^{2+}O	2.11	12.619	2.85	5.856
M^{2+}H	2.857	3.074	3.287	12.135
M^{3+}O	1.954	26.121	2.745	7.005
M^{3+}H	2.801	4.417	3.22	12.19
M^{4+}O	1.878	43.612	2.638	8.367
M^{4+}H	2.74	6.519	3.158	13.19
M^{5+}O	1.804	64.388	2.586	9.815
M^{5+}H	2.69	9.273	3.158	14.75
M^{6+}O	1.733	98.006	2.534	11.319
M^{6+}H	2.586	12.807	3.095	16.21

Таблиця 1. Основні характеристики структури гідратної оболонки катіона.

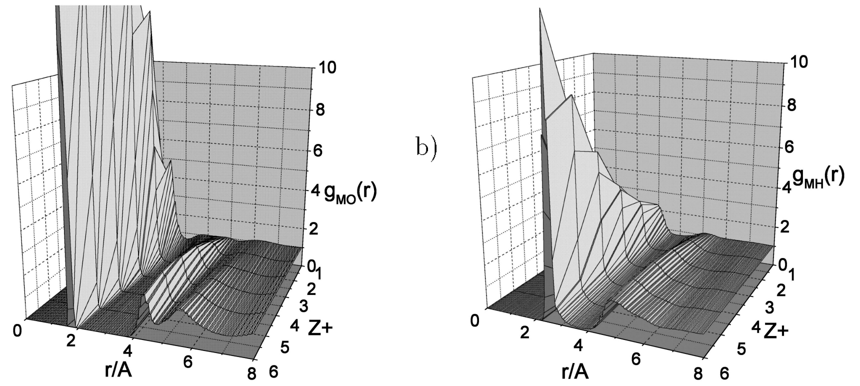

Рис. 2. Бінарні функції для розподілу a) атомів кисню b) атомів водню в гідратній оболонці катіона залежно від його валентности.

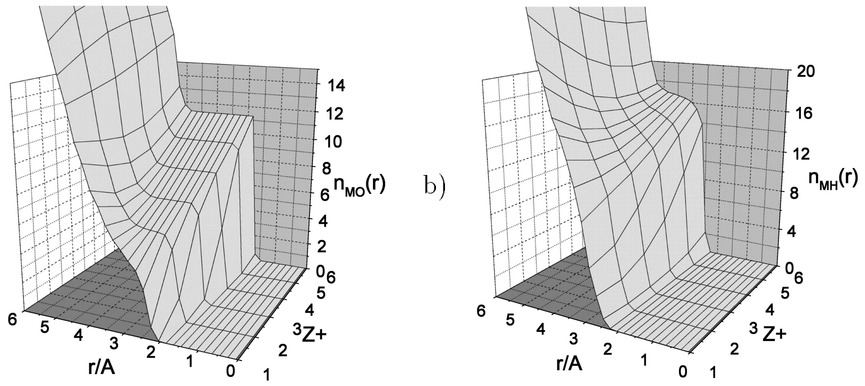

Рис. 3. Біжучі координаційні числа для розподілу a) атомів кисню b) атомів водню в гідратній оболонці катіона залежно від його валентности.

Серед них: положення та величина першого максимуму бінарних функцій, положення їхнього першого мінімуму та значення координаційних чисел, що йому відповідають. Як бачимо, для йона $\mathrm{Na}^{+}(Z=1)$ координаційне число $n_{\mathrm{NaO}}(r_{min}) \approx 5.6$, що відповідає даним комп'ютерного моделювання [13]. Із збільшенням валентности катіона перший максимум функції $g_{M\mathrm{O}}(r)$ зсувається в область менших відстаней, набуваючи при цьому все більше δ–подібної форми, що свідчить про чіткішу структуру гідратної оболонки йона. При цьому в області першого мінімуму $g_{M\mathrm{O}}(r_{min}) \approx 0$, у результаті чого функція $n_{M\mathrm{O}}(r)$ тут має форму плато, що розширюється з ростом валентности катіона. Як і повинно бути, величина $n_{M\mathrm{O}}(r_{min})$ з ростом валентности збільшується. Зауважимо також, що зі збільшенням валентности все чіткішим стає другий максимум, що відповідає другій гідратній оболонці йона, яка, на відміну від першої, є сильно розмитою. Зі збільшенням валентности формується також слабкий третій максимум.

Достатньо широкий максимум функції $g_{\mathrm{NaH}}(r)$, як відзначено [17], пов'язаний із суперпозицією двох максимумів, що відповідають двом різним атомам водню в молекулі води. Зі збільшенням валентности йона перший максимум функції $g_{M\mathrm{H}}(r)$ стає чіткіше вираженим, його положення близьке до положення першого мінімуму функції $g_{M\mathrm{O}}(r)$ і знаходиться в області, де $g_{M\mathrm{O}}(r) = 0$. Проте ширина першого максимуму $g_{M\mathrm{H}}(r)$ при цьому зростає, оскільки положення першого максимуму $g_{M\mathrm{H}}(r)$ зсувається в область менших відстаней, а положення її першого мінімуму — в область більших відстаней. Отримані результати зумовлені зміною внутрімолекулярної структури води в гідратній оболонці катіона, зокрема збільшенням OH відстані в молекулі води, що відомо для двовалентних йонів з результатів комп'ютерного моделювання [13,14]. Наочніше ці зміни можуть бути охарактеризовані різницевими величинами

$$\Delta r_{min} = r_{min}^{M^{Z+}\mathrm{H}} - r_{min}^{M^{Z+}\mathrm{O}},$$

$$\Delta r_{max} = r_{max}^{M^{Z+}\mathrm{H}} - r_{max}^{M^{Z+}\mathrm{O}}, \qquad (19)$$

що наведені на рис. 4 та в таблиці 2. З них видно, що зі збільшенням валентности катіона Δr_{max} і Δr_{min} зростають, засвідчуючи збільшення величини OH зв'язку для молекул води в гідратній оболонці йона.

	Δr_{min}, A	Δr_{max}, A	$\hat{h}$	E, ккал/моль	μ, ккал/моль
M^+	0.395	0.567	-3.324	-1609	-1532
M^{2+}	0.437	0.747	-0.423	-2025	-1741
M^{3+}	0.475	0.847	1.82	-2739	-2101
M^{4+}	0.504	0.862	3.544	-3769	-2623
M^{5+}	0.556	0.886	4.88	-5136	-3316
M^{6+}	0.561	0.853	6.428	-6860	-4188

Таблиця 2. Вплив валентности катіона на параметри гідратної оболонки.

Найважливішими з точки зору розуміння катіонного гідролізу є співвідношення між координаційними числами $n_{M\mathrm{O}}(r_{min})$ і $n_{M\mathrm{H}}(r_{min})$, які виразимо через величину

$$\hat{h} = 2n_{M\mathrm{O}}(r_{min}) - n_{M\mathrm{H}}(r_{min}), \quad (20)$$

що в певному сенсі зв'язана з молярним відношенням гідролізу h.

Залежність числа $\hat{h}$ від валентности катіона подана в таблиці 2 та на рис. 5.

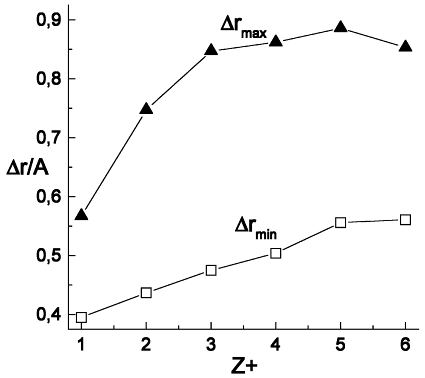

Рис. 4. Залежність різницевих величин Δr від валентности катіона.

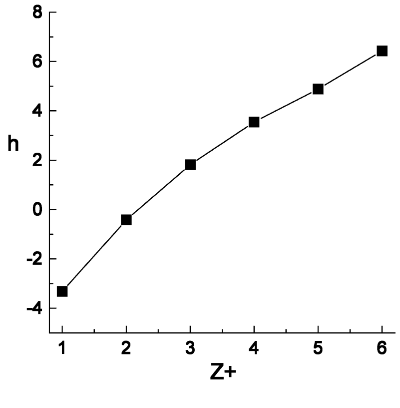

Рис. 5. Вплив валентности катіона на кількість утрачених атомів водню гідратною оболонкою внаслідок гідролізу.

При відсутності гідролізу величина h повинна дорівнювати нулеві. Однак, згідно з нашими розрахунками, для одно– та двовалентних катіонів $\hat{h} < 0$, що зумовлено внеском у $n_{M\mathrm{H}}(r_{min})$ атомів водню не тільки першої, а й другої гідратної оболонки. Проте, вже для тривалентних катіонів $\hat{h} > 0$, що засвідчує певну втрату атомів водню гідратними оболонками катіона. Зі збільшенням валентности все більше атомів водню покидає гідратну оболонку катіона. Так для п'ятивалентних $\hat{h} \approx 4.9$, для шестивалентних $\hat{h} \approx 6.4$. Таким чином, збільшення валентности катіона приводить до збільшення електростатичної взаємодії його з молекулами води, у результаті чого атоми водню молекул води в гідратній оболонці можуть її покидати.

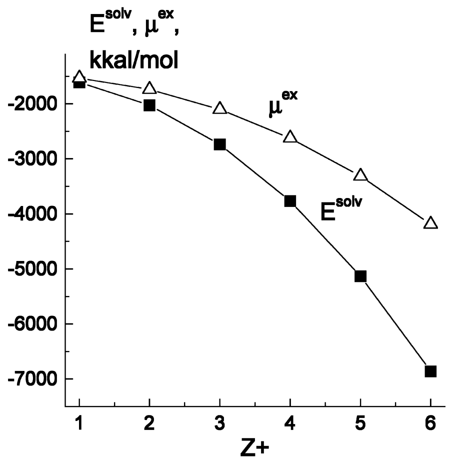

Рис. 6. Залежності енерґії сольватації та зміни хемічного потенціялу катіона від його заряду.

Відзначимо, що насправді гідратну оболонку катіона покидає дещо більше за $\hat{h}$ число протонів, оскільки в $\hat{h}$ включена також деяка частка атомів водню з другої гідратної оболонки катіона.

Зауважимо також, що зі збільшенням валентности катіона функція $g_{M\mathrm{H}}(r)$ має все чіткіший другий максимум, положення якого знаходиться в області другого мінімуму функції $g_{M\mathrm{O}}(r)$.

На основі отриманих йон–водних функцій розподілу були розраховані енерґія сольватації йона

$$E_M^{solv} = 4\pi \sum_{\alpha=\mathrm{O,H}} \rho_\alpha \int_0^\infty r^2 g_{M\alpha}(r) U_{M\alpha}(r)\, dr \qquad (21)$$

та зміна хемічного потенціялу при розчиненні катіона M, яку в межах HNC–наближення визначаємо згідно з формулою:

$$\mu_M^{ex} = 2\pi kT \sum_{\alpha=\mathrm{O,H}} \rho_\alpha \int_0^\infty r^2 [h_{M\alpha}^2(r) - g_{M\alpha}(r) c_{M\alpha}(r) - c_{M\alpha}(r)]\, dr. \qquad (22)$$

Отримані результати для E_M^{solv} і μ_M^{ex} наведені в таблиці 2 та на рис. 6, з яких видно, що обидві ці величини є від'ємними за знаком і зі збільшенням валентности катіона за абсолютною величиною зростають. При цьому $\mu_M^{ex} > E_M^{solv}$, оскільки μ_M^{ex} включає також позитивний внесок, зумовлений утворенням порожнини для катіона у водному середовищі.

IV. ВИСНОВКИ

Подані результати є першим систематичним дослідженням впливу валентности катіона на структуру його гідратної оболонки, виконаним з допомогою техніки інтеґральних рівнянь в теорії рідин. Опис впливу структури води виконано в рамках моделі центральних сил з використанням гіперланцюжкового наближення доповненого внеском елементарних діяграм, параметризованих так, що вони коректно описують структуру чистої води. Отримано ефект утрати певної кількости атомів водню гідратною оболонкою катіона, який помітно проявляється для три– і більше валентних йонів. Обговорюється зв'язок отриманого результату з ефектом гідролізу води високовалентними йонами. Виявлена також значна модифікація внутрімолекулярної структури молекул у гідратній оболонці йона, яка проявляється у збільшенні різниці положень першого максимуму функцій розподілу $g_{M\mathrm{O}}(r)$ і $g_{M\mathrm{H}}(r)$ при переході до більш валентних йонів. На закінчення зауважимо, що отримані результати стосуються модельної системи, яка тільки для одновалентних йонів відповідає водному розчинові кухонної солі. Опис більш реальних катіонів потребує відповідної модифікації некулонівської частини йон–водних потенціялів взаємодії. При цьому, наприклад, зменшення розмірів йона веде до збільшення інтенсивности електростатичної взаємодії між йоном і молекулами води, що може значно посилювати виявлений вище гідролізний ефект. Відповідно збільшення йонних розмірів буде цей ефект послаблювати.

V. ПОДЯКИ

Ця робота виконана в рамках проекту INTAS–Ukraine (ґрант INTAS–Ukraine–95–0133). Автори висловлюють вдячність академікові І. Р. Юхновському за постійний інтерес до роботи, а також професорові А. Гайметові за надання результатів для елементарних діяграм для чистої води, використаних у проведених дослідженнях.

[1] C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations* (Wiley Interscience, New York, 1976).

[2] M. F. Holovko, Cond. Matt. Phys. (Lviv) **12**, 57 (1997).

[3] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progr. Solid State Chem. **18**, 259 (1988).

[4] В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Київ, 1991).

[5] K. Heinzinger, in *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids*, edited by C. R. A. Catlow, S. C. Parker, M. P. Allen, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990).

[6] F. H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. **60**, 1545 (1974).

[7] O. Matzuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, J. Chem. Phys. **64**, 1351 (1976).

[8] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullmann, (Reidel, Dorbrecht, 1981).

[9] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, J. Chem. Phys. **79**, 926 (1983).

[10] H. L. Lemberg, F. H. Stillinger, J. Chem. Phys. **62**, 1677 (1975).

[11] F. H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. **68**, 666 (1978).

[12] P. Bopp, G. Jansco, K. Heinzinger, Chem. Phys. Lett. **98**, 129 (1983).

[13] M. M. Probst, E. Spohr, K. Heinzinger, P. Bopp, Molecular Simulation, **7**, 43 (1991).

[14] K. Heinzinger, H. Schafer, Cond. Matt. Phys. (Lviv) **2**, No 2 (18), 273 (1999).

[15] T. Jchiye, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys., **89**, 4315 (1988).

[16] M. Vossen, F. Forstmann, J. Chem. Phys., **101**, 2379 (1994).

[17] M. Vossen, F. Forstmann, Mol. Phys. **86**, No 6, 1493 (1995).

[18] D.M. Duh, D. N. Perera, A. D. J. Haymet. J. Chem. Phys. **102(9)**, 3736 (1995).

[19] M. Vossen, F. Forstmann, A. Kramer, Cond. Matt. Phys. (Lviv) iss. 9, 137 (1997).

[20] G. Jansco, K. Heinzinger, P. Bopp, Z. Naturforsch. A **40**, 1235 (1985).

[21] A. Nyberg, A. D. J. Haymet, in *Structure and Reactivity in Aqueous Solution*, edited by D. Trular, C. Kramer

(American Chem. Soc., New York, 1994).
[22] R. A. Thuraisingham, H. L. Friedman. J. Chem. Phys. **78**, 5772 (1983).
[23] A. D. Trokhymchuk, M. F. Holovko, E. Spohr, K. Heinzinger, Mol. Phys. **77**, 903 (1992).

ON THE THEORY OF CATION HYDROLYSIS IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

M. F. Holovko[1,2], Yu. V. Kalyuzhnyi[1], M. Yu. Druchok[1]
[1] *Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,*
1 Svientsitskii Str., 79011, Lviv, Ukraine
[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Department of Theoretical Physics*
12 Drahomanov Str., UA–79005, Lviv, Ukraine

The investigation of the cation valency influence on cation hydration shell structure was made up. The reliable analysis was made in the framework of the OZ–like integral equations technique and a HNC closure condition. The central force model was used for describing water. The cation M^{Z+} of high valency is modelled as sodium ion with the charge from 1 to 6. The quantitive changes in its hydration shell can be estimated in terms of the running coordination numbers $n_{M\mathrm{O}}(r)$ and $n_{M\mathrm{H}}(r)$. A significant modification of water intramolecular structure in the hydration shell of ions of high valency was found. An effect of some hydrogen atoms loss from the hydration shell was discovered by means of running coordination numbers. The received results are interpreted as the hydrolysis of water caused by ions of high valency.