

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.13

СПОСОБЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ЭНЕРГИИ
ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ*Маркин В. С., Волков А. Г.*

Рассмотрены современные теории ионной сольватации. Приведены экспериментальные величины стандартных свободных энергий пересольватации и стандартных потенциалов распределения ионов между водой и органическими растворителями. Проанализирован вклад диэлектрического насыщения в электростатическую составляющую свободной энергии пересольватации. Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными зависимостями стандартной свободной энергии сольватации от статической и оптической диэлектрических проницаемостей растворителей, а также от размеров ионов. Даны оценка сольвофобного вклада в энергию пересольватации.

Библиография — 100 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1953
II. Электрический вклад в энергию сольватации	1957
III. Сольвофобный эффект	1968
IV. Полная энергия пересольватации	1968
V. Стандартные потенциалы распределения	1970

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы резко возрос интерес к экспериментальному и теоретическому определению величин стандартной свободной энергии пересольватации ионов. Знание этих величин требуется при изучении электрохимии границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов [1—5], транспорта ионов через биологические и искусственные мембранны [6], механизмов межфазового и поверхностного катализа [7—10], кинетики переноса заряда через границу раздела масло — вода [11—13], сопряжения гетерогенных реакций в биоэнергетике [5], экстракции [14], а также при создании ион-селективных электродов [15].

Под сольватацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода ионов из фазы газа в жидкую фазу растворителя. Взаимодействие иона с растворителем включает несколько эффектов: 1) электрическую поляризацию среды; 2) создание в среде полости, в которой должен поместиться ион; 3) изменение структуры растворителя, а именно разрушение старой и возникновение новой структуры вблизи иона (образование полостей и изменение структуры растворителя вблизи иона иногда объединяют в один эффект, называемый сольвофобным или гидрофобным); 4) специфическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя (образование водородной связи, донорно-акцепторные взаимодействия) и т. д. Это деление в достаточной степени условно, поскольку разные эффекты могут перекрываться; например, электрическая поляризация раствора может оказывать заметное влияние на его структуру. Однако оно позволяет провести теоретический расчет отдельных эффектов [16].

Таблица 1

Стандартные свободные энергии пересольватации ионов $\Delta_{\text{вода}}^{\text{орг}} G_i^{\circ}$ (кДж/моль) и потенциалы распределения $\Delta_{\text{вода}}^{\text{орг}} \Phi_i^{\circ}$ (мВ) ионов между водой и органическими растворителями при 298 К по данным [12, 14, 17—30]

Ион	Нитробензол		Ацетофенон		Изобутилметиленкетон		1,2-Дихлорэтан		1,1-Дихлорэтан		Дихлорметан		
	$\Delta_{\text{вода}}^{\text{орг}} G_i^{\circ}$	$\Delta_{\text{вода}}^{\text{орг}} \Phi_i^{\circ}$											
Li ⁺	38,4	-398	—	—	20,3	210	—	—	—	—	—	—	—
Mg ²⁺	71,4	-370	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ⁺	34,5	-358	—	—	—	—	—	—	28,9	-299	—	—	—
Ca ²⁺	68,3	-354	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr ²⁺	67,2	-348	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ⁺	32,5	-337	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba ²⁺	63,3	-328	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH ⁺	27,4	-284	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ⁺	24,3	-252	—	—	—	—	—	—	29,7	-307	—	—	—
Rb ⁺	19,9	-206	—	—	—	—	—	—	28,9	-299	—	—	—
Cs ⁺	15,5	-161	—	—	—	—	17,9	-185	—	—	—	—	—
(Me) ₄ N ⁺	3,4	-35	—	—	—	—	17,6	-182	17,5	-181	18,8	-195	—
(Et) ₄ N ⁺	-5,8	60	—	—	8,7	-90	4,2	-44	10,8	-112	4,2	-44	—
(Pr) ₄ N ⁺	-15,5	161	—	—	—	—	-8,8	91	-2,2	23	-8,8	91	—
(But) ₄ N ⁺	-24,2	248 * [27]	-45,6	162	-19,3	200	-21,8	226	-11,7	121	-22,2	230	—
(Ph) ₄ As ⁺	-35,9	372	-16,2	168	—	—	-35,2	365	-27,3	283	—	—	—
Cl ⁻	30,5	316	—	—	50,2	520	46,5	481	57,8	600	46,4	481	—
Br ⁻	28,5	295	—	—	—	—	38,5	399	42,5	440	39,3	408	—
I ⁻	18,8	195	12,4	128	—	—	26,4	274	30,6	317	26,4	273	—
ClO ₄ ⁻	8,0	83	1,8	19	—	—	17,2	178	22,4	232	21,3	221	—
2,4-DNP ⁻	7,3	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pi ⁻	-4,5	-48	—	—	11,6	120	—	—	—	—	-6,7	-69	—
(Ph) ₄ B ⁻	-35,9	-372	-16,2	-168	—	—	-35,2	-365	-27,3	-283	—	—	—
DCC ⁻	-50,2	-520	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SCN ⁻	16,0	176	11,0	144	—	—	25,5	264	—	—	—	—	—
IO ₄ ⁻	6,9	75	1,5	15	—	—	14,5	159	—	—	—	—	—
ClO ₃ ⁻	—	—	19,3	200	—	—	33,1	343	—	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	24,4	253	20,4	211	—	—	33,9	351	—	—	—	—	—
BF ₄ ⁻	11,0	121	—	—	—	—	17,9	197	—	—	—	—	—

Обозначения: (Alk)₄N⁺ — тетраалкиламмоний, DCC⁻ — дикарбониллигобальтат, DNP⁻ — динитрофенол, Pi⁻ — пиракрат.

* 255 мВ [20], 275 мВ [26].

В настоящем обзоре мы кратко охарактеризуем современные представления об ионной сольватации.

При нахождении стандартной свободной пересольватации $\Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0$ i -того иона сравнивают гиббсовские свободные энергии иона в двух средах, α и β . Если фаза β представляет собой вакуум, то величину

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G_i^0 = G_i^{0,\alpha} - G_i^{0,\text{вак}}$$

называют энергией сольватации иона i в фазе α . Очевидно, что энергию

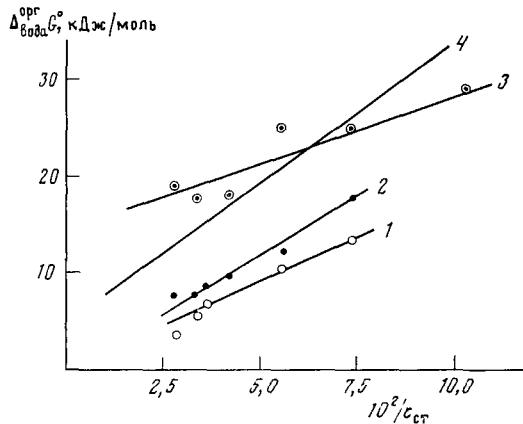


Рис. 1. Зависимость стандартной свободной энергии пересольватации от статической диэлектрической проницаемости неводной фазы; кривые 1 (Me₄N⁺), 2 (ClO₄⁻), 3 (I⁻) — экспериментальные данные из табл. 1, кривая 4 — расчет по формуле Борна для Me₄N⁺

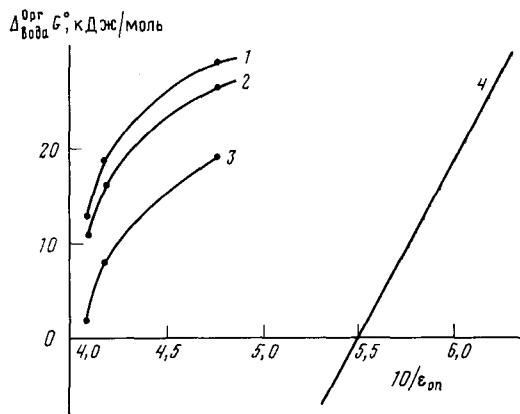


Рис. 2. Зависимость стандартной свободной энергии пересольватации ионов от оптической диэлектрической проницаемости неводной фазы: кривые 1 (I⁻), 2 (SCN⁻), 3 (ClO₄⁻) — экспериментальные данные из табл. 1, кривая 4 — расчет по формуле Борна для I⁻ в предположении, что $\epsilon = \epsilon_{\text{оп}}$. Величины оптической диэлектрической проницаемости взяты из табл. 2

пересольватации можно представить как разность двух энергий сольватации:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} G_i^0 = \Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G_i^0 - \Delta_{\text{вак}}^{\beta} G_i^0 \quad (1)$$

Стандартные свободные энергии пересольватации ионов из воды в различные органические растворители находят методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии, полярографии, спин-решеточной релаксации квадрупольных моментов ядер ионов, а также из данных по растворимости и экстракции [1, 12, 14, 17—30]. Эти величины представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, стандартная свободная

энергия пересольватации ионов сильно зависит от природы иона и растворителя.

На рис. 1 и 2 изображены зависимости энергии пересольватации от статической и оптической диэлектрических проницаемостей неводных растворителей. На рис. 3 показана зависимость стандартной свободной энергии гидратации от радиуса иона. Как видно из рис. 1—3 и табл. 1, энергия пересольватации (и гидратации) резко падает с увеличением размера иона, статической и оптической диэлектрических проницаемостей среды.

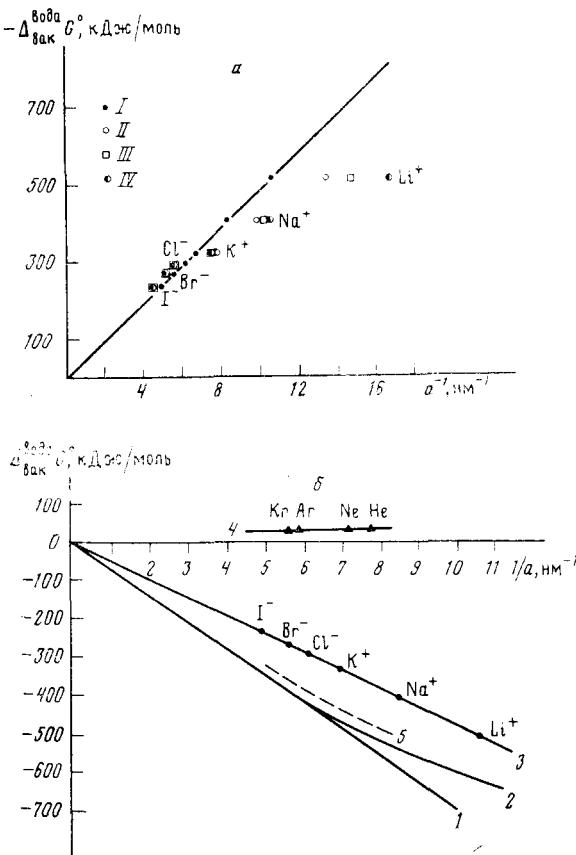


Рис. 3. Зависимости стандартной свободной энергии гидратации неорганических ионов от их радиуса. Ионные радиусы взяты согласно шкалам Гуарди — Эдриана (I) [31], Уоддингтона (II) [37], Гольдшмидта (III) [36] и Полинга (IV) [35]; а: экспериментальные данные из работ [29, 30]; б: 1 — расчет по формуле Борна, 2 — расчет с учетом диэлектрического насыщения [2], 3 — экспериментальные данные из [29, 30], 4 — стандартные свободные энергии растворения инертных газов (1 атм в газовой фазе и мольная доля, равная 1, в водном растворе при 298 К), 5 — сумма кривых 2 и 4 [2]

Стандартные свободные энергии пересольватации ионов, полученные разными методами, не всегда точно совпадают между собой. Вычислить или измерить эти величины можно двумя способами. Можно определить энергию сольватации иона в двух чистых растворителях α и β , и затем по формуле (1) найти стандартную свободную энергию переноса i -го иона из растворителя β в растворитель α . Если две несмешивающиеся жидкости α и β контактируют и находятся в равновесии, то в каждой из этих фаз растворится некоторое количество растворителя из другой фазы. В этом случае фазы α и β будут взаимно насыщены. Соответствующая энергия пересольватации иона при переносе между двумя уравновешенными растворителями называется стандартной свободной энергией распределения [22]. Для большинства известных ионов и рас-

творителей стандартные свободные энергии переноса и распределения совпадают между собой в пределах ошибки измерений. Однако не исключено, что для некоторых растворителей и ионов существует расхождение между этими величинами.

В связи со сказанным выше при анализе и использовании величин стандартной свободной энергии пересольватации следует обращать внимание на то, идет ли речь о переносе иона между чистыми или между взаимно насыщенными растворителями.

II. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВКЛАД В ЭНЕРГИЮ СОЛЬВАТАЦИИ

Существуют две группы моделей для расчета электрической составляющей энергии сольватации. В первой группе среда рассматривается как бесструктурный континуум, а во второй — как набор отдельных частиц с реальными или упрощенными свойствами. Структуру растворителя в ранних работах учитывали путем прямого расчета энергий конкретных конфигураций молекул растворителя вблизи иона; при этом саму конфигурацию и число включенных в нее молекул выбирали с некоторой степенью произвола на основе тех или иных физических соображений, что позволяло успешно согласовывать расчетные и экспериментальные данные. В таких моделях совершенно игнорировались статистические свойства раствора, которые несомненно важны для правильного описания явления сольватации. Современный подход заключается в разработке статистической теории ион-дипольной плазмы, отражающей и энергетические, и статистические аспекты явления.

Существует промежуточное направление, в котором, оставаясь фактически в рамках континуальных теорий, пытаются учесть влияние дискретной природы растворителя на эффективные параметры модели. Для этого проводят учет нелинейных диэлектрических эффектов, а также анализ взаимной корреляции векторов поляризации молекул растворителя, расположенных на малых расстояниях друг от друга, с помощью теории нелокальной электростатики. Каждый из этих подходов, отражающих роль различных эффектов, обладает своими достоинствами.

1. Модель Борна

В первой континуальной модели, созданной Борном [32], ион рассматривался как твердый шарик заданного радиуса a , погруженный в непрерывную среду с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ (рис. 4, а). Это была макроскопическая теория, которая описывала свойства растворителя на малых расстояниях от иона макроскопическими законами. Энергия сольватации (точнее, ее электрическая часть) в расчете на одну частицу, согласно теории Борна, определяется известной формулой

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0 (\text{эл}) = - \frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon^\alpha} \right) \quad (2)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ^α — диэлектрическая проницаемость среды, z — зарядовое число иона, e_0 — заряд электрона. На основании этой формулы энергию пересольватации при переносе иона из среды α в среду β (т. е. разность между энергиями в средах β и α) представляют в виде:

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} G^0 (\text{эл}) = - \frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \alpha} \left(\frac{1}{\epsilon^\alpha} - \frac{1}{\epsilon^\beta} \right) \quad (3)$$

Расчет по формуле Борна дает значения энергии сольватации, существенно отличающиеся от экспериментальных [2, 33, 34]. Поскольку энергия пересольватации часто представляет собой малую разность двух сравнительно больших энергий сольватации, относительно небольшая неточность в определении каждой из них может привести к значительной итоговой ошибке, вплоть до получения неверного знака. Например,

из (3) следует, что при $\epsilon^\alpha > \epsilon^\beta$ иону выгоднее находиться в растворителе α вне зависимости от собственного размера. Однако на опыте это не всегда оправдывается. Известно, что небольшие ионы с радиусом $a < 0,2$ нм действительно находятся в основном в полярном растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, но зато большие органические ионы часто предпочтительно переходят в гидрофобную фазу.

Данные о коэффициентах распределения [1, 14, 17], экстракции, растворимости [14, 17] и вольтамперные характеристики [12, 22, 26] свидетельствуют о том, что стандартная свободная энергия переноса иона из воды в менее полярный растворитель положительна для ионов малого радиуса и отрицательна для ионов большого радиуса, тогда как по формуле (3) она является знакопостоянной функцией радиуса.

Формула Борна дает завышенные величины энергии сольватации (слишком отрицательные значения) (рис. 1 и 3). При сравнении конкретных величин с экспериментальными данными каждому иону необходимо приписать какой-то радиус. Эта процедура в некоторой степени произвольна, поскольку ионный радиус — лишь некоторый эффективный параметр, использование которого позволяет наиболее удачным способом описать те или иные свойства ионных систем. Нередко оказывается, что разные свойства системы требуют для своего описания выбора разных ионных радиусов. При этом сама постановка вопроса, что такое-то

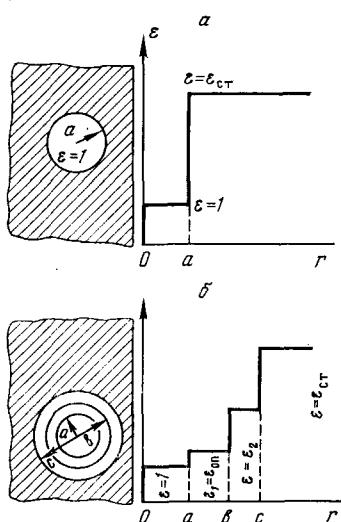


Рис. 4. Модели Борна (а) и Абрахама — Лиси (б) [49, 50]

значение ионного радиуса является правильным, а такое-то нет, лишена смысла, хотя, конечно, существуют разумные физические ограничения на диапазон, в котором может лежать значение эффективного радиуса иона.

Отражением этого является то, что существуют по крайней мере четыре шкалы ионных радиусов — Полинга [35], Гольдшмидта [36], Уоддингтона [37], Гурари и Эдриана [31], вычисленные на основе разных посылок. Если первые три шкалы мало отличаются друг от друга, то четвертая выделяется из этого списка. Авторы работы [38] попытались выбрать наиболее удачную шкалу ионных радиусов, сопоставляя термодинамические данные по свободной энергии Гиббса и энтропии гидратации ионов. Они показали, что если любую из этих величин нанести на график как функцию $1/a^2$, то все точки, соответствующие щелочным катионам и анионам галогенов, ложатся на одну и ту же гладкую кривую, если использовать радиусы Гурари — Эдриана. Другие наборы радиусов приводят к двум различным кривым — одной из катионов и другой для анионов. Трудно сказать, сколь важное значение следует придавать обнаруженной закономерности, поскольку она не имеет пока теоретического обоснования.

Поскольку формула Борна (2) дает зависимость энергии сольватации от $1/a$, то на рис. 3 использованы именно такие координаты. На рис. 3, а приведены экспериментальные данные для шести катионов и анионов во всех четырех шкалах ионных радиусов. Данные в шкале Гурари — Эдриана идеально ложатся на одну прямую линию, что подтверждает наблюдение, сделанное в [38]. Нам представляется, что этот факт несомненно заслуживает внимания. Данные, взятые в других шкалах, отклоняются от этой прямой, хотя существенное отклонение имеет место только для малых ионов — Li^+ , Na^+ , K^+ , а точки для Cl^- , Br^- и I^- отклоняются мало. На рис. 3, б экспериментальные точки сопоставлены с теоретическими предсказаниями. Чтобы не загромождать рисунок, экспериментальные точки приведены только в одной шкале Гурари —

Эдриана (кривая 3). Неэлектростатическая часть свободной энергии гидратации представлена кривой 4.

Можно различными независимыми методами определить энергию гидратации инертных газов. Если радиусы ионов и атомов инертных газов совпадают, то свободная энергия растворения газа есть не что иное, как неэлектростатическая составляющая свободной энергии гидратации.

Электростатическая часть энергии гидратации, вычисленная по формуле Борна, представлена на рис. 3, б кривой 1. Видно, что она действительно превышает (на ~50%) экспериментальные значения. Отметим, что с экспериментом надо сравнивать сумму кривых 1 и 4; это улучшает ситуацию, но очень незначительно. Сумме электростатической и неэлектростатической частей свободной энергии гидратации отвечает кривая 5; видно, что значения суммы действительно сближаются с экспериментальными точками. Расхождение теории и эксперимента оказывается наименьшим при выборе шкалы ионных радиусов Гурари — Эдриана.

Таким образом, теория Борна требует совершенствования. В формуле (2) имеются только два экспериментальных параметра — ионный радиус a и диэлектрическая проницаемость ϵ . В принципе, меняя подходящим образом любую из этих величин, можно добиться вполне удовлетворительного согласия теории с экспериментом. Однако такая формульная подгонка параметров приводит к физически неразумным значениям a и ϵ , не укладывающимся ни в одну из приемлемых шкал. Поэтому, хотя такая подгонка и дает эмпирическую формулу, хорошо согласующуюся с экспериментом, но она не может дать физического объяснения явления сольватации.

С этой точки зрения более привлекательно использование представлений о диэлектрическом насыщении среды в поле иона [2, 39—52]. При учете этого эффекта уменьшается абсолютная величина электрической составляющей энергии сольватации. Опять-таки формально можно добиться очень хорошего согласия теории с экспериментом, если подобрать подходящий размер области насыщения и величину диэлектрической проницаемости. Такое идеальное согласие было достигнуто в работах группы Абрахама и Лиси [47—52]. Однако сохраняется вопрос, составляют ли эти результаты физическое объяснение явления сольватации или только дают удачную эмпирическую формулу, удобную для практических применений. В силу того, что в литературе имеются противоречивые мнения о роли эффектов насыщения в сольватации ионов, мы специально рассмотрим этот вопрос.

2. Нелинейные диэлектрические эффекты

Рассмотрим простейший подход к вычислению электростатической части энергии сольватации, основанный на континуальном описании, и пути его совершенствования с помощью учета диэлектрического насыщения среды в поле иона. Некоторое время тому назад казалось, что проблема эта достаточно выяснена: учет диэлектрического насыщения давал слишком малую поправку к теории Борна [17, 18]. Однако в последние годы интерес к ней возродился вновь [2, 47—52]. С помощью учета диэлектрического насыщения были получены новые результаты, которые в отличие от предыдущих идеально согласуются с экспериментальными данными [47—52]. Мы попытались проанализировать возникшую ситуацию и предложить простые формулы для оценки эффекта диэлектрического насыщения и его роли в явлении пересольватации ионов.

Один из путей совершенствования теории Борна заключается в учете нелинейных диэлектрических эффектов. Диэлектрическая проницаемость среды с полярными молекулами должна меняться в зависимости от напряженности внешнего электрического поля. Это связано как с разрушением собственной структуры ассоциированных диполей, так и с диэлектрическим насыщением [39—41].

Теоретический анализ свойств воды [42] в рамках использованной автором модели показал, что при наложении электрического поля диэлектрическая проницаемость воды может уменьшаться от статического значения $\epsilon_{ст} \approx 80$ до оптического значения, равного квадрату показателя преломления, т. е. $\epsilon_{опт} = 1,8$. Насыщение достигается в полях, напряженность которых превышает 10^9 В/м. Правда, из-за технических трудностей теорию удалось проверить в полях с напряженностью не выше $2 \cdot 10^7$ В/м, где уменьшение диэлектрической проницаемости не превышало 1% (рис. 5). Подробное изложение этого вопроса содержится в работах [43—45].

Первая попытка учесть диэлектрическое насыщение среды вблизи иона при вычислении энергии сольватации относится еще к 1926 г. [46]. Внесение соответствующей поправки позволяет сдвигать расчетные величины, получаемые по теории Борна, в нужную сторону. В дальнейшем попытки объяснить только диэлектрическим насыщением различие между расчетными, отвечающими теории Борна, и экспериментальными величинами $\Delta_{вак}^{\alpha} G^0$ вызвали серьезные возражения [33, 34].

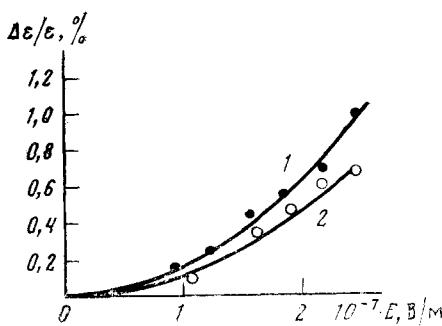


Рис. 5

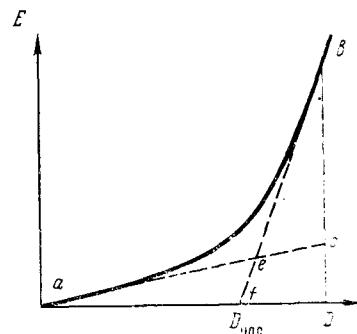


Рис. 6

Рис. 5. Влияние напряженности электрического поля E на диэлектрическую проницаемость нитробензола (1) и воды (2) [40, 41]; $\Delta\epsilon = \epsilon_{ст} - \epsilon(E)$

Рис. 6. Зависимость напряженности электрического поля E от электрической индукции D

Плотность свободной энергии электрического поля в диэлектрике в общем случае описывается интегралом

$$g(\mathbf{r}) = \int_0^D \mathbf{E} d\mathbf{D} \quad (4)$$

где \mathbf{E} — напряженность электрического поля, \mathbf{D} — электрическая индукция. В малых полях при наличии линейной связи $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ интегрирование плотности свободной энергии (4) по всему пространству вне иона приводит к формуле Борна (2).

В общем случае электрическую индукцию можно представить в виде [42]:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_{опт} E + N \mu L(E) \quad (5)$$

Здесь

$$\mu = \frac{\epsilon_{опт} + 2}{3} \mu_0 \tilde{g}^{1/2} \quad (6)$$

N — число молекул диэлектрика в единице объема, μ_0 — их дипольный момент в вакууме, $\tilde{g}^{1/2}$ — фактор Керквуда, зависящий от поля и учитывающий ассоциированность дипольных молекул (в неассоциированной жидкости и в высоких полях $\tilde{g}=1$). В качестве функции $L(E)$ обычно используют модельную функцию Ланжевена, однако для оценки эффекта достаточно знать в самом общем виде зависимость D от E . Из общих

физических соображений ясно, что функция $L(E)$ должна с ростом E возрастать и стремиться к предельному значению, равному единице. В результате зависимость D от E переходит от одного предельного закона к другому. При малых напряженостях имеем

$$D \cong [\epsilon_0 \epsilon_{\text{оп}} + N \mu (L' |_{E=0})] E = \epsilon_0 \epsilon_{\text{оп}} E \quad (7)$$

а при больших

$$D \cong \epsilon_0 \epsilon_{\text{оп}} E + N \mu \quad (8)$$

На графике зависимости E от D (рис. 6) прямая *ac* соответствует линейной функции. По мере насыщения кривая начинает круто подниматься вверх и выходит на другую асимптотику *be*. Плотность свободной энергии в линейном приближении равна площади треугольника *acd*, а величина полного интеграла (4) равна гораздо большей площади криволинейного треугольника *abd*. Развличие между этими величинами возникает, когда электрическая индукция D превышает характерное значение $D_{\text{нас}}$, которое, как легко убедиться, равно

$$D_{\text{нас}} = N \mu \quad (9)$$

Поскольку электрическая индукция в сферически симметричном поле не зависит от диэлектрической проницаемости

$$D = \frac{ze_0}{4\pi r^2} \quad (10)$$

то можно указать характерное расстояние от центра иона, в пределах которого сказываются эффекты насыщения:

$$r_{\text{нас}} = \left(\frac{|z| e_0}{4\pi N \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Таким образом, характерный радиус насыщения $r_{\text{нас}}$ не зависит от размера иона и определяется только его зарядом и свойствами диэлектрика [2]¹.

Сравнение величины $r_{\text{нас}}$ с ионным радиусом a позволяет оценить, насколько большой вклад явление насыщения может внести в энергию электрического поля самого иона. Для одновалентных ионов в нитробензole при $N = 6 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ и $\mu_0 = 3,9 \text{ Д}$ получим $r_{\text{нас}} = 0,31 \text{ нм}$, в ацетонитриле при $N = 1,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $\mu_0 = 3,97 \text{ Д}$ имеем $r_{\text{нас}} = 0,29 \text{ нм}$. В случае воды ($N = 3,34 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $\mu_0 = 1,84 \text{ Д}$) характерный радиус насыщения оказывается равным 0,22 нм.

Полученные величины превышают радиус одноатомных неорганических ионов, и для них вклад диэлектрического насыщения в энергию поляризации среды должен быть заметным. Чтобы найти его, нужно вычислить плотность свободной энергии электрического поля g , т. е. интеграл (4). Аппроксимируя последний площадью треугольников *acd* и *fb* на рис. 6, получаем:

$$g = \frac{D^2}{2\epsilon_0 \epsilon} \quad \text{при } D < D_{\text{нас}} \quad (12)$$

$$g = \frac{D^2}{2\epsilon_0 \epsilon} + \frac{(D - D_{\text{нас}})^2}{2\epsilon_0 \epsilon_{\text{оп}}} \quad \text{при } D > D_{\text{нас}}$$

Интегрируя плотность энергии по всему пространству вне иона, находим электрическую составляющую энергии сольватации:

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0 (\text{эл}) = - \frac{z^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 a} \left[1 - \frac{1}{\epsilon^{\alpha}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}^{\alpha}} \left(1 - \frac{8}{3} x + 2x^2 - \frac{1}{3} x^4 \right) \right] \quad (13)$$

где $x = a/r_{\text{нас}}$.

¹ См. Markin V. S., Volkov A. G./J. Electroanalyst. Chem. 1987 (in press).

Кроме борновского члена $1 - 1/\epsilon^a$, формула (13) содержит поправку к нему, зависящую от отношения радиуса иона a к радиусу насыщения. При $a = r_{\text{нас}}$ поправка обращается в нуль; с уменьшением a она растет. Это понятно, поскольку именно на малых расстояниях проявляется диэлектрическое насыщение. Для наглядности проиллюстрируем полученную формулу численными примерами. На рис. 3 кривая 2 построена по формуле (13). Видно, что учет насыщения сдвигает борновскую прямую в нужную сторону, приближая ее к экспериментальным точкам. Величина поправки при разных a оказывается разной. Для ионов лития она составляет 16%. Ранее мы отмечали, что для катионов малого радиуса отклонение экспериментальных точек от борновской прямой достигает 30%. Таким образом, в случае лития учет насыщения может устраниТЬ более половины расхождения. Для калия поправка составляет 4%, что покрывает 1/7 расхождения между теоретическим и экспериментальным значениями. Далее вклад насыщения уменьшается. Для рубидия он составляет 2,9%, а для цезия 1,3%, что отвечает соответственно 0,1 и 0,04 необходимой поправки.

Таким образом, насыщение диэлектрической проницаемости заметно влияет на электрическую составляющую энергии сольватации только для самых маленьких ионов, но зато здесь это влияние может быть весьма значительным. Следовательно, любая континуальная теория обязана учитывать насыщение диэлектрической проницаемости, по крайней мере при вычислении энергии гидратации ионов с радиусом менее 0,15 нм.

Проведенная оценка энергии сольватации с учетом диэлектрического насыщения была выполнена в рамках строго континуальной модели. Все величины были вычислены из первых принципов. Считалось, что диэлектрическая проницаемость изменяется в пространстве непрерывно, нигде не претерпевая резких скачков. По этой причине формула (13) не содержит подгоночных параметров. При ее выводе не делалось попытки детально описать зависимость электрической индукции от напряженности внешнего электрического поля, а было лишь использовано предположение, что истинная кривая проходит достаточно близко к двум асимптотам (см. рис. 6). Для полной кривой, как мы отмечали, существует модельное описание в виде функции Ланжевена. Можно показать, что в таком приближении функция $E(D)$ действительно быстро выходит на вторую асимптоту.

Следует отметить также, что рассмотренная выше кусочно-линейная аппроксимация приводит к некоторому занижению E (при данном D), и поэтому полученные значения энергии сольватации представляют собой верхнюю оценку (по абсолютной величине), хотя они, по-видимому, близки к истинному значению. Точность приближения растет с уменьшением радиуса иона. Детальные расчеты, основанные на использовании функции Ланжевена, проделаны в работе [53].

Более простое описание явления насыщения содержится в работах [47—52]. С целью получения простых аналитических выражений полагают, что диэлектрическая проницаемость ступенчато изменяется в пространстве (см. рис. 4, б). В рассматриваемой модели считается, что ион радиуса a окружен двумя сольватными слоями радиусов b и c соответственно. Внутри первого слоя предполагается полное диэлектрическое насыщение, и диэлектрическую проницаемость принимают равной ее оптическому значению ($\epsilon_1 = \epsilon_{\text{оп}}$). На границе двух слоев диэлектрическая проницаемость претерпевает скачок, и во втором слое имеет новое постоянное значение ϵ_2 , оцениваемое по формулам Онзагера — Буса [42]. В результате электростатическая составляющая энергии сольватации описывается формулой

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0 (\text{эл}) = - \frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{c} \right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \frac{1}{c} \right] \quad (14)$$

Используя подгоночные параметры a , b , c , ϵ_1 , ϵ_2 , авторы работы [48] достигают почти полного совпадения расчетных и экспериментальных данных. Величина $\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0(\text{эл})$ практически не чувствительна к параметру c ; использование подгоночного параметра b дает основной вклад только в том случае, если его величина столь велика, что выходит за пределы разумных значений. Согласно [48], для наиболее близкого совпадения теоретических и экспериментальных результатов необходимо предположить, что в случае однозарядных неорганических ионов в радиусе 0,4 нм около иона происходит полное диэлектрическое насыщение растворителя и $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{оп}}$. Однако в свете сказанного выше очевидна несостоятельность такого подхода.

3. Метод нелокальной электростатики

Для расчета электростатического вклада в энергию сольватации применяют еще один полумакроскопический подход, а именно метод нелокальной электростатики, который весьма интенсивно развивается в последнее время. Метод нелокальной электростатики учитывает, что флуктуации поляризации растворителя коррелируют друг с другом в пространстве из-за наличия в жидкости структуры, обусловленной квантовомеханическим взаимодействием между ее молекулами. Поэтому средняя поляризация в каждой точке зависит от индукции во всех других точках пространства, скоррелированных с данной [54].

Связь между напряженностью электрического поля \mathbf{E} и электрической индукцией \mathbf{D} в методе нелокальной электростатики выражают с помощью тензора $\epsilon_{mn}(r)$:

$$D^m(r) = \sum_n \int d\mathbf{r}_0 \epsilon_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') E^n(\mathbf{r}') \quad (15)$$

где $m, n = x, y, z$. Следует обратить внимание на то, что эта связь, имеющая сложный пространственный характер, остается линейной. Дальнейшие вычисления проводят посредством Фурье-преобразования тензора $\epsilon_{mn}(\mathbf{r})$, который называется статической диэлектрической функцией $\epsilon(\mathbf{k})$:

$$\epsilon(k) = \sum_{m,n} \frac{k_m k_n}{k^2} \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \epsilon_{mn}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (16)$$

Электрический потенциал, созданный в среде заряженным шариком радиуса a на расстоянии r от его центра, равен

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{ze_0}{2\pi^2\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon(k)} \frac{\sin kr}{kr} \frac{\sin ka}{ka} \quad (17)$$

Отсюда находят электрический вклад в энергию сольватации:

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0(\text{эл}) = -\frac{z^2 e_0^2}{4\pi^2\epsilon_0} \int_0^\infty dk \frac{\sin^2 ka}{k^2 a^2} \left[1 - \frac{1}{\epsilon(k)} \right] \quad (18)$$

Для вычисления интеграла (18) необходимо каким-то способом задать функциональную зависимость $\epsilon(k)$. Можно, как это сделано в [33, 34], разбить флуктуации поляризации среды на три моды, связанные с разными степенями свободы — электронными, или оптическими (индекс 1), колебательными, или инфракрасными (индекс 2), ориентационными, или дебаевскими (индекс 3). Если радиус корреляции i -ой моды флуктуации равен λ_i , то

$$1 - \frac{1}{\epsilon(k)} = 1 - \frac{1}{\epsilon_1} + \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \frac{1}{1 + k^2 \lambda_2^2} + \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_3} \right) \frac{1}{1 + k^2 \lambda_3^2} \quad (19)$$

Радиус корреляции электронной моды λ_1 здесь положен равным нулю.

Таблица 2

Значения диэлектрических констант ϵ_i [28], используемых в модели трех мод поляризации ($T = 293$ К)

Растворитель	$\epsilon_1 = \epsilon_{\text{оп}}$	ϵ_2	$\epsilon_3 = \epsilon_{\text{ст}}$
Вода	1,8	4,9	78,8
Нитробензол	2,4	3,7	35,0
1,2-Дихлорэтан	2,0	—	10,4
Ацетофенон	2,45	—	17,4
Дихлорметан	2,04	—	9,1
Метилбутилкетон	1,9	—	14,9

Указать заранее точные значения радиусов корреляции λ_2 и λ_3 невозможно, но примерная оценка может быть сделана из физических соображений. Для инфракрасных колебаний величина λ_3 зависит от типа жидкости. В случае неассоциированных жидкостей радиус корреляции ориентационных колебаний примерно равен межмолекулярному расстоянию, а в случае ассоциированных жидкостей, например воды, масштабом для λ_3 служит характерная длина цепочки водородных связей, которая составляет $\sim 0,5\text{--}0,7$ нм [33, 34].

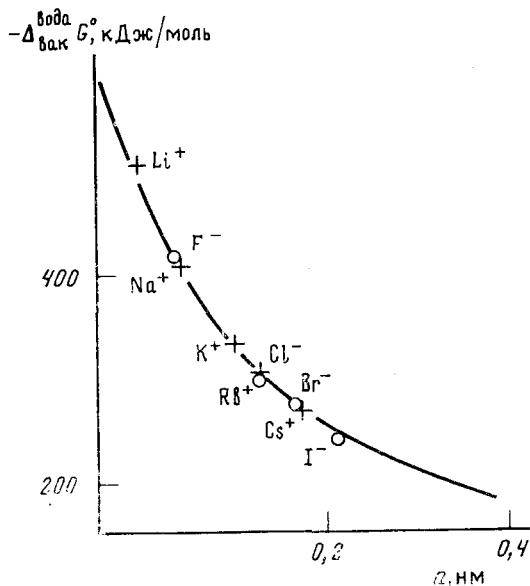


Рис. 7. Зависимость энергии гидратации иона от его радиуса; точки — экспериментальные данные [29, 30], сплошная линия — расчет [34]; величины a взяты из работы [31].

Интегрирование в (18) с использованием функции (19) дает выражение

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0(\text{эл}) = -\frac{z^2 e_0^2}{8\pi e_0 a} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_1} + \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \right) \psi \left(\frac{2a}{\lambda^2} \right) + \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_3} \right) \psi \left(\frac{2a}{\lambda_3} \right) \right] \quad (20)$$

где

$$\psi(x) = 1 - (1 - e^{-x})/x \quad (21)$$

Рассчитанный в работе [34] по этим формулам электрический вклад в энергию гидратации представлен на рис. 7 вместе с экспериментальными данными для ряда малых одновалентных ионов. Использованные при этом величины диэлектрических проницаемостей указаны в табл. 2. Радиусы корреляции выбраны вблизи указанных характерных значений

из условия наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных данных: $\lambda_2 = 0,1$ и $\lambda_3 = 0,7$ нм. Как видно из рис. 7, авторам работы [34] удалось добиться хорошего согласия теории и эксперимента. Что касается чувствительности результатов к подгоночным параметрам λ_i , то наибольший вес имеет λ_2 и менее значительную роль играет λ_3 , как показано на рис. 8. Подробный анализ проведен в работе [33]. В методе нелокальной электростатики по существу используются континуальные модели, но эффективные параметры, необходимые для расчета, черпаются из анализа структуры растворителя. Этот метод позволяет получить весьма точные значения энергии сольватации для малых ионов, а затем с помощью формулы (1) — и значения энергии пересольватации. В то же время для больших ионов возникают значительные расхождения между теорией и экспериментом. Это указывает на необходимость учета дополнительных эффектов, в данном случае работы по образованию полости в растворителе, или сольвофобного эффекта.

Основной недостаток континуального и полуконтинуального подходов к проблеме сольватации заключается в самой модели растворителя. Учет насыщения диэлектрической проницаемости или корреляции диполей представляет собой попытку как-то отразить дискретные свойства растворителя, по-существу оставаясь в рамках континуальной модели. Известны и другие подходы подобного рода, в которых при расчетах

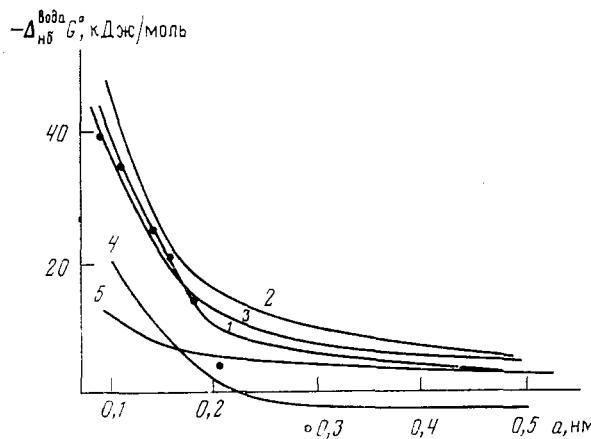


Рис. 8. Влияние пространственной дисперсии диэлектрических проницаемостей водной и нитробензольных фаз на электростатический вклад в свободную энергию пересольватации. Расчет проведен согласно [33] с $\lambda_{2\text{вода}} = 0,1$ и $\lambda_{3\text{вода}} = 0,7$ нм и диэлектрическими константами из табл. 2. Радиусы корреляции, нм: 1 — $\lambda_2^{нб} = 0,1$, $\lambda_3^{нб} = 0,5$; 2 — $\lambda_2^{нб} = 0,1$, $\lambda_3^{нб} = 0,3$; 3 — $\lambda_2^{нб} = 0,13$, $\lambda_3^{нб} = 0,3$, 4 — $\lambda_2^{нб} = 0,1$, $\lambda_3^{нб} = 0,7$; 5 — расчет по формуле Борна. Экспериментальные данные взяты из табл. 1

термодинамических свойств системы стремятся учесть неизвестное влияние молекулярной структуры растворителя [55]. Однако истинное решение задачи может быть достигнуто только при учете дискретной структуры в статистической теории растворителя.

4. Статистические модели растворителя

Полное решение проблемы сольватации заключается в создании статистической теории, которая рассматривала бы ионы и молекулы растворителя «на равных», т. е. учитывала бы их дискретную молекулярную природу даже ценою введения модельных потенциалов.

В отличие от «примитивных» моделей электролита, где применяется континуальное описание растворителя, в используемой в современном статистическом анализе «непримитивной» модели, или модели ион-ди-

польной плазмы, раствор электролита рассматривают как систему твердых шариков радиусов a и a_d , несущих в центре соответственно точечный электрический заряд или точечный постоянный диполь. Полагают, что между зарядами и диполями осуществляются обычные электростатические взаимодействия. Система описывается в терминах многочастичных корреляционных функций, для которых выписываются соответствующие цепочки уравнений [56—58]. Для их решения приходится прибегать к тем или иным упрощениям, среди которых наиболее популярным является среднесферическое приближение [59]. Такая модель должна позволить вычислить энергию сольватации ионов, а также диэлектрические свойства чистой дипольной жидкости².

Диэлектрическая проницаемость дипольной жидкости в среднесферическом приближении вычислена в работе [58], где получена следующая формула:

$$\epsilon = q(2\xi)/q(-\xi) \quad (22)$$

в которой

$$q(x) = (1+2x)^2/(1-x)^2 \quad (23)$$

а параметр ξ получают решением уравнения:

$$q(2\xi) - q(\xi) = n_d \mu^2 / 3\epsilon_0 kT \quad (24)$$

Здесь n_d — число частиц растворителя в единице объема, μ — дипольный момент молекулы растворителя. Этот подход позволил существенно уточнить известную формулу Онзагера.

Для сильно ассоциированных жидкостей теоретические результаты не слишком хорошо согласуются с экспериментальными. В этом нет ничего удивительного, поскольку в модель не заложен целый ряд сил сложной природы, действующих между реальными молекулами растворителя. Например, для дипольной жидкости, обладающей такой же плотностью и таким же дипольным моментом молекул (1,8 Д), как вода, получаемая по формуле (22) при комнатной температуре диэлектрическая проницаемость равна 48. Чтобы получить правильную величину $\epsilon_{ct} = 80$, надо принять дипольный момент молекул жидкости равным 2,62 Д.

Конечно, модель в виде набора твердых шариков с постоянными дипольными моментами не передает всех свойств воды, но такая система может служить разумной моделью органических растворителей, и в любом случае это первый необходимый шаг на пути моделирования воды. В частности, исследование этой модели позволило обнаружить ряд принципиально важных эффектов, связанных с сольватацией и взаимодействием ионов и вызванных дискретной природой растворителя.

В работе [59] вычислена энергия сольватации иона («борновская» энергия) в среднесферическом приближении:

$$\Delta_{\text{вак}}^{\alpha} G^0 = - \frac{(ze_0)^2}{8\pi\epsilon_0(a + a_d/\lambda)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (25)$$

где a_d — диаметр молекулы растворителя. Величину λ определяют путем решения уравнения

$$\lambda^2(1-\lambda)^4 = 16\epsilon \quad (26)$$

Параметр λ при любых ϵ лежит в пределах от 1 до 3; при $\epsilon = 80$ он равен 2,6. Этот параметр вместе с радиусом дипольной молекулы растворителя определяет в соответствии с формулой (25) новую характерную длину задачи a_d/λ , которая возникает естественным образом из решения уравнений. Эта характерная длина определяется исключительно свойствами дипольной жидкости и зависит от двух ее параметров — радиуса молекул и диэлектрической проницаемости.

² Дипольная жидкость — модельная система, состоящая из твердых шариков с расположенными в их центрах диполями. Используется для теоретических расчетов свойств жидкости.

Формально выражение (25) выглядит как формула для определения борновской энергии с перенормированным ионным радиусом, который увеличен на отрезок a_d/λ . Интересно отметить, что существует эмпирическая формула для описания экспериментальных энергий сольватации и свободных энергий пересольватации, по виду тождественная уравнению (25) [60]. В водных растворах электролита эта поправка лежит в пределах 0,64—0,84 Å для катионов и 0,10—0,42 Å для анионов. Согласно формуле (25), если радиус молекулы растворителя принять равным 1,5 Å, то $a_d/\lambda = 0,58$ Å.

Каждущееся увеличение радиуса иона в формуле (25) связано с дискретной природой растворителя. Совершенно очевидно, что объемное значение диэлектрической проницаемости не может установиться непосредственно у самой «поверхности» иона. Формула (25) позволяет считать, что это значение эффективно достигается на расстоянии $a + a_d/\lambda$ от центра иона. Однако следует помнить, что такое представление о ступенчатом изменении диэлектрической проницаемости представляет собой лишь некоторое эффективное приближение, применяемое для описания достаточно точного физического результата, полученного с

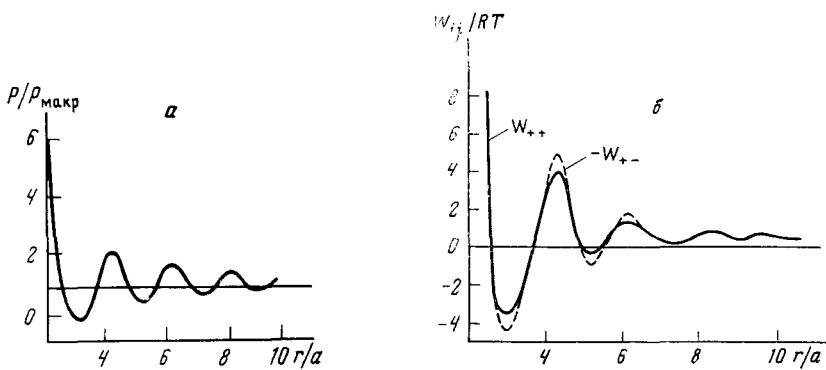


Рис. 9. Нормированная плотность поляризации $P/P_{\text{макр}}$ (а) и потенциал средней силы W_{ij} между двумя одновалентными ионами i и j (б) как функция расстояния r от центра иона [59]

использованием дискретной модели. Более того, анализ этой модели показывает, что понятием локальной диэлектрической проницаемости на столь малых расстояниях пользоваться вообще нельзя, а следует вернуться к более точному понятию поляризации среды. При макроскопическом описании диэлектрика его поляризация на расстоянии r от иона определяется известной формулой $P_{\text{макр}}(r) = (\epsilon - 1)ze_0/4\pi\epsilon r^2$.

На рис. 9, а приведена рассчитанная в [59] зависимость поляризации среды, нормированной к ее макроскопическому значению $P_{\text{макр}}$, от расстояния r . Важнейшей особенностью этой зависимости является ее осциллирующий характер. Это означает, что из-за сильного упорядочения ближайших к иону диполей следующие диполи могут принять даже противоположную ориентацию. По этой причине описание среды в терминах локальной диэлектрической проницаемости (например, использование ступенчатой функции), даже если оно дает хорошее согласие с экспериментом, приводит к ошибочным представлениям об истинной физической картине на малых расстояниях, и к такому описанию следует относиться с осторожностью.

Отметим одно важное следствие. Взаимодействие ионов в дискретной среде принципиально отличается от того, что предсказывает макроскопическая теория. Это взаимодействие описывается потенциалом средней силы W_{ij} , который, кроме кулоновского потенциала, включает усредненное взаимодействие со всеми молекулами растворителя. Как было показано в той же работе [59], потенциал средней силы также осциллирует на малых расстояниях (рис. 9, б). Например, на кривой

для разноименных ионов имеется глубокий минимум потенциала W_{--} , когда центры ионов находятся на расстоянии, равном $4a$. Это относительно стабильная конфигурация, в которой ионы разделены одной дипольной молекулой; ее можно трактовать как результат образования ионных пар в растворе. Потенциал для одноименных ионов W_{++} также имеет глубокий минимум при $r=3a$. В этой конфигурации как бы возникает «двойной» ион, для которого возрастание кулоновской энергии с избытком компенсируется отрицательным сдвигом борновской энергии сольватации сильно заряженной структуры.

Результаты, полученные в среднесферическом приближении, имеют в основном качественный характер, но они позволяют составить более правильное представление об истинной физической картине сольватации и по-новому оценить другие теории, поняв, за счет чего в них достигается согласие с экспериментом.

III. СОЛЬВОФОБНЫЙ ЭФФЕКТ

Современные подходы к расчету энергии сольвофобного взаимодействия иона с растворителем основываются на феноменологических [61, 62] или статистико-механических молекулярных моделях [63], которые содержат не всегда известные параметры, характеризующие ион и растворитель. Чтобы избежать излишней неопределенности, оценку сольвофобного вклада в свободную энергию пересольватации иногда проводят по полуэмпирической формуле Улига [64], суть которой сводится к следующему.

Если использовать понятие поверхностного натяжения на границе иона и растворителя $\gamma_{0,\alpha}$, то поверхностная энергия составит величину $4\pi a^2 \gamma_{0,\alpha}$. Разность поверхностных энергий в средах α и β равна $4\pi a^2 (\gamma_{0,\alpha} - \gamma_{0,\beta})$. Согласно правилу Антонова

$$\gamma_{0,\alpha} - \gamma_{0,\beta} \approx \gamma_{\alpha\beta} \operatorname{sgn}(\gamma_\alpha - \gamma_\beta). \quad (27)$$

где $\operatorname{sgn} x = +1$, если $x \geq 0$, и $\operatorname{sgn} x = -1$, если $x < 0$, $\gamma_{\alpha\beta}$ — межфазное натяжение на плоской границе между средами α и β , а γ_α и γ_β — поверхностные натяжения на границах растворителей α и β соответственно с воздухом при одинаковых давлениях и температуре. В этом случае формула Улига для сольвофобного вклада в энергию пересольватации имеет вид:

$$\Delta_\beta^\alpha G^0 (\text{свф}) = 4\pi a^2 \gamma_{\alpha\beta} \operatorname{sgn}(\gamma_\alpha - \gamma_\beta) \quad (28)$$

Вклад, очевидно, тем больше, чем больше радиус иона a .

С теоретической точки зрения границы применимости формулы Улига не вполне ясны. В то же время она на удивление хорошо зарекомендовала себя при расчетах коэффициентов распределения в системах, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей [33, 34]. Некоторые отклонения от формулы Улига наблюдаются, когда межфазное натяжение двух чистых несмешивающихся растворителей меньше 10 мН/м и растворенные частицы имеют размер меньше $0,2 \text{ нм}$ [35]. Последнее легко объяснимо, поскольку формула Улига пренебрегает зависимостью поверхностного натяжения от кривизны поверхности. Правда, при малых $\gamma_{\alpha\beta}$ и для малых частиц вклад сольвофобного эффекта незначителен.

Важным достоинством формулы Улига является отсутствие подгоночных параметров, поскольку $\gamma_{\alpha\beta}$ берется из эксперимента. На рис. 10 в качестве примера представлена зависимость сольвофобного вклада в энергию пересольватации от радиуса частицы, рассчитанная по формуле (28), для систем вода — нитробензол и вода — 1,2-дихлорэтан.

IV. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ

Выше мы перечислили различные эффекты, которые дают вклад в энергию пересольватации ионов. Для большинства растворителей, представляющих интерес, наиболее значительную роль играют электростати-

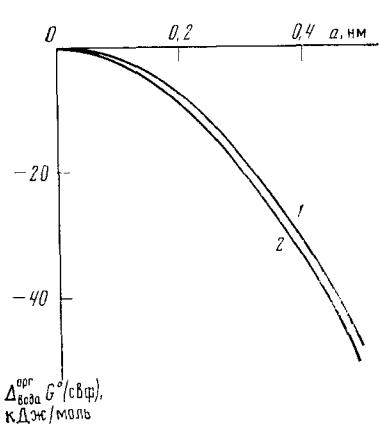


Рис. 10

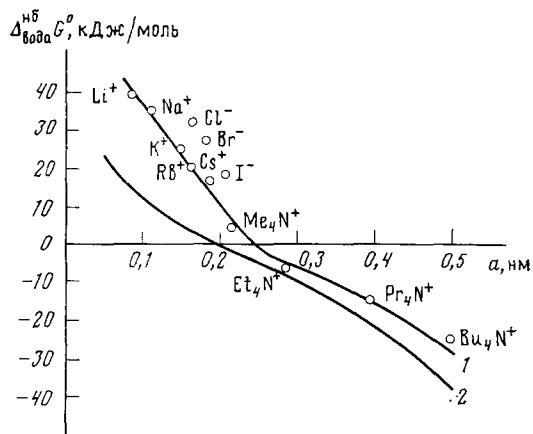


Рис. 11

Рис. 10. Сольвофобный вклад в энергию пересольватации частицы радиуса a из воды в нитробензол (1) и 1,2-дихлорэтан (2), рассчитанный по формуле Улига [34]

Рис. 11. Зависимости энергии пересольватации от радиуса иона в системе вода — нитробензол, рассчитанные по формуле (29): 1 — с применением метода нелокальной электростатики [33, 34], 2 — по формуле Борна; точки — экспериментальные данные (см. табл. 1)

ческий и сольвофобный эффекты [33]. Это позволило представить энергию пересольватации в виде суммы вкладов двух эффектов [33]:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} G^0 = \Delta_{\beta}^{\alpha} G^0(\text{эл}) + \Delta_{\beta}^{\alpha} G^0(\text{свф}) \quad (29)$$

Неэлектростатическую часть энергии обычно считают равной энергии сольватации гипотетического разряженного иона, который сохраняет неизменными все остальные свои характеристики. Ее обычно оценивают из сравнения с подходящим нейтральным аналогом, например, с благородным газом. При этом предполагается, что энергии образования полости и изменения структуры растворителя для частиц одинаковой формы и размеров оказываются одинаковыми независимо от заряда. Такой подход обладает важным достоинством, специально подчеркнутым в работе [48]. Если для иона и имитирующей его нейтральной частицы выбираются одинаковые стандартные состояния в газовой фазе и растворе, то полностью снимается проблема пересчета и потери трансляционной энтропии растворенного вещества в растворе при сравнении теоретических результатов с экспериментальными данными.

Электростатический вклад авторы [33] вычисляли методом нелокальной электростатики, а сольвофобный — по формуле Улига. Результаты расчета для наиболее изученной экспериментальной системы вода — нитробензол приведены на рис. 11 (кривая 1). Сравнение с кривой 2, полученной расчетом по формуле Борна, показывает, что один только учет сольвофобного эффекта не позволяет компенсировать недостатки этой простой формулы.

Из рис. 11 видно, что вследствие сольвофобного эффекта энергия пересольватации может менять знак по мере изменения радиуса ионов. Результаты расчета очень хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отклонения, наблюдавшиеся для анионов в области малых радиусов, могут быть обусловлены образованием водородных связей анионов с молекулами растворителя, либо явлением аннигиляции дефектов. По величине эти отклонения примерно соответствуют выигрышу энергии за счет образования слабой водородной связи аниона с растворителем.

Следует также отметить, что значение энергии пересольватации малых анионов, полученные разными авторами, сильно различаются между собой.

V. СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Зная энергию пересольватации иона, можно рассчитать стандартный потенциал распределения $\Delta_B^\alpha \varphi_i^0$ по формуле

$$\Delta_B^\alpha \varphi_i^0 = - \frac{\Delta_B^\alpha G_i^0}{z_i F} \quad (30)$$

где F — число Фарадея.

В табл. 1 приведены потенциалы распределения различных ионов между водой и органическими растворителями. Для разделения стандартной свободной энергии пересольватации на ионные компоненты и определения потенциалов распределения была использована тетрафенилборатная гипотеза [65—69].

Как известно из термодинамики, абсолютное значение разности электрических потенциалов можно измерить только в проводниках одинакового состава. По этой причине разность гальванических потенциалов между точкой в водной фазе и точкой в глубине органического растворителя экспериментальному измерению недоступна.

Если в каждую из фаз двух несмешивающихся растворов электролитов, находящихся в термодинамическом равновесии, ввести одинаковые обратимые электроды, то межфазная разность потенциалов между ними будет равна нулю, поскольку система, находящаяся в равновесии, не может производить работу [70]. Если обратимые электроды различаются, то измеряемая разность потенциалов будет равна той, которая бы наблюдалась при введении этих электродов в один и тот же раствор [70].

В настоящее время для измерения потенциалов распределения, а также для определения $\Delta_B^\alpha G^0$ используют следующие экспериментальные методы: поляографию на капающем электролитном электроде [1, 12, 15, 27, 71, 72]; поляографию со сканированием тока на капающем электролитном электроде [73—75]; поляографию на поднимающемся водном электроде [76]; переменноточную поляографию [77—80], хронопотенциометрию [80—82]; хроноамперометрию [80, 83]; циклическую вольтамперометрию [12, 18, 22, 71, 84—88]; измерение ЭДС жидких цепей [25, 89, 90]; расчет по данным о растворимости [14]; коэффициенты распределения [24, 91—95], экстракции [91, 96, 97]; спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер ионов [23, 98, 99]; калориметрию [100]. Точность измерения $\Delta_B^\alpha \varphi^0$ и $\Delta_B^\alpha G^0$ достигает 1 мВ и 0,1 кДж/моль соответственно.

* * *

В настоящем обзоре мы изложили наиболее эффективные современные методы вычисления свободной энергии пересольватации ионов. Наиболее успешным подходом является использование электростатики сред с пространственной дисперсией с учетом сольвофобных эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koryta J. // Electrochim. acta. 1984. V. 29. P. 445.
2. Маркин В. С., Волков А. Г. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1405.
3. Volkov A. G. // J. Electroanalyst. Chem. 1984. V. 173. P. 15.
4. Волков А. Г. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 91; 1987. Т. 23. С. 90. С. 275.
5. Yaguzhinsky L. S., Boguslavsky L. I., Volkov A. G., Rakhmaninova A. B. // Nature. 1976. V. 259. P. 493.
6. Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А. Индуцированный ионный транспорт. М.: Наука, 1974.
7. Волков А. Г., Харкац Ю. И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1322.
8. Волков А. Г., Харкац Ю. И. // Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 664.
9. Dehm low E. V., Dehm low S. S. Phase Transfer Catalysis. Weinheim: Verlag Chemie. 1983.
10. Kharkats Yu. I., Volkov A. G. // Biochim. biophys. acta. 1987. V. 851. P. 56.
11. Kharkats Yu. I., Volkov A. G. // J. Electroanalyt. Chem. 1985. V. 184. P. 435.
12. Koryta J., Vanysek P. // Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering/Eds. Gerisher H., Tobias C. New York, Intersci. 1983. V. 12. P. 113.
13. Samec Z., Mareček V. // J. Electroanalyt. Chem. 1986. V. 200. P. 17.
14. Abraham M. H., Danyl de Namor A. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 2101; 1976. V. 72. P. 955.

15. Koryta J. //Anal. chim. acta. 1982. V. 139. P. 1.
16. The Chemical Physics of Solvation/Eds Dogonadze R. R. et al. Amsterdam: Elsevier, 1985.
17. Chapkiewich J., Chapkiewich-Tutaj B.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1663.
18. Solomon T., Alemu H., Hundhammer B.//J. Electroanalyt. Chem. 1984. V. 169. P. 303, 311.
19. Koczorowski Z., Geblewicz G.//Ibid. 1983. V. 152. P. 52.
20. Geblewicz G., Koczorowski Z.//Ibid. 1983. V. 158. P. 37.
21. Koczorowski Z., Geblewicz G., Paleska I.//Ibid. 1984. V. 172. P. 327.
22. Hundhammer B., Solomon T.//Ibid. 1983. V. 167. P. 19.
23. Gavach C., Savajols A.//Electrochim. Acta. 1974. V. 19. P. 573.
24. Rais J.//Coll. Czech. Chem. Communns. 1971. V. 36. P. 3253.
25. Мицустин А. И.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2342.
26. Samec Z., Mareček V., Homolka D.//Faraday Discussion Chem. Soc. 1984. V. 77. P. 197.
27. Koryta J., Vanysek B., Brežina M.//J. Electroanalyt. Chem. 1977. V. 75. P. 211.
28. Агадов А. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972.
29. Randles J. E. B. Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1573.
30. Антропов Л. И., Герасименко М. А., Хирх-Ялан И. Ф.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 593.
31. Gourary B. S., Adrian F. S.//Solid State Phys. 1960. V. 10. P. 127.
32. Born M.//Z. phys. Chem. 1920. B. 1. S. 45.
33. Kornyshev A. A., Volkov A. G.//J. Electroanalyt. Chem. 1984. V. 180. P. 363.
34. Волков А. Г., Корнышев А. А.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 814.
35. Pauling L.//Z. Kristallographie. 1926. B. 87. S. 377.
36. Гольдшмидт В.//Основные идеи геохимии. Т. 1. М.: Гостехтеориздат. 1933. С. 75.
37. Waddington T. C.//Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1482.
38. Blandamer M. J., Symons M. C. R.//J. Org. Chem. 1963. V. 67. P. 1304.
39. Bradley P. A., Parry Jones G.//J. Phys. E. 1974. V. 7. P. 449.
40. Malsch J.//Phys. Z. 1928. B. 29. S. 770.
41. Malsch J.//Ibid. 1929. B. 30. S. 837.
42. Booth F.//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 391, 1327, 1615.
43. Kolodziej M. A., Parry-Jones G., Davies M.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1975. V. 71. P. 269.
44. Davies M.//Acta Phys. Pol. 1976. V. A50. P. 241.
45. Davies M.//Ibid. 1971. V. A40. P. 561.
46. Webb T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 2589.
47. Abraham M. H., Liszi J., Mészáros S.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2491.
48. Abraham M. H., Liszi J., Kristof E.//Austral. J. Chem. 1982. V. 35. P. 1273.
49. Abraham M. H., Liszi J.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1219.
50. Abraham M. H., Liszi J.//Inorg. and Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 143.
51. Liszi J., Mészáros L., Ruff I.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6896.
52. Liszi J., Ruff I.//The Chemical Physics of Solvation/Eds Dogonadze R. R. et al. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 119.
53. Glueckauf E.//Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 572, 776, 1637.
54. Kornyshev A. A.//Electrochim. acta. 1981. V. 26. P. 1.
55. Ramanathan P. S., Friedman H. L.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1986.
56. Henderson D.//Progr. Surf. Sci. 1983. V. 13. P. 197.
57. Golovko M. F., Yukhnovskij I. R.//The Chemical Physics of Solvation/Eds. Dogonadze R. R. et al. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 207.
58. Wertheim M. S.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1971. V. 55. P. 4291; 1979. V. 30. P. 471.
59. Chan D. J. C., Mitchell D., Ninham B. W.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2946.
60. Govington A. K., Newman K. E.//Modern Aspects of Electrochemistry/Eds. Bockris J. O'M., Conway B. E. N. Y.: Plenum Press. 1977. V. 19. P. 41.
61. Tanford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N. Y.: Wiley. 1980.
62. Ben Naim A. Hydrophobic Interaction. N. Y.: Plenum Press. 1980.
63. Pratt L. R.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 433.
64. Uhlig H. H.//J. Phys. Chem. 1937. V. 41. P. 1215.
65. Grundwald E., Baugman G., Kohnstam G.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5801.
66. Popovych O.//Anal. Chem. 1974. V. 49. P. 2009.
67. Kolthoff I. M.//Pure and Appl. Chem. 1971. V. 25. P. 305.
68. Koczorowski Z.//J. Electroanalyt. Chem. 1981. V. 127. P. 11.
69. Alexander R., Parker A. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5539.
70. Overbeek J. Th. G.//Colloid Science/ Ed. Kruijt H. R. Amsterdam: Elsevier, 1952. V. 1. P. 116.
71. Samec Z., Mareček V., Weber J., Homolka D.//J. Electroanalyt. Chem. 1979. V. 99. P. 385.
72. Koryta J., Vanysek P., Brežina M.//Ibid. 1976. V. 67. P. 263.
73. Kihara S., Suzuki M., Maeda K. et al.//Ibid. 1986. V. 210. P. 147.
74. Fujinaga T., Kihara S., Yoshida Z.//Bunseki Kagaku. 1982. V. 31. P. E301.
75. Kihara S., Yoshida Z., Fujinaga T.//Ibid. 1982. V. 31. P. E297.
76. Sinru L., Zaojan Z., Freizer H.//J. Electroanalyt. Chem. 1986. V. 210. P. 137.
77. Osakai T., Kakutani T., Senda M.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 370.

78. Kakutani T., Nishiwaki Y., Osakai T., Senda M.//Rev. Polarogr. 1981. V. 30. P. 50.
79. Osakai T., Kakutani T., Kakiuchi T., Senda M.//Ibid. 1981. V. 27. P. 51.
80. Gavach C., Henry F.//J. Electroanalyt. Chem. 1974. V. 54. P. 361.
81. Homolka D., Hung Le Q., Hofmanova A. et al.//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1606.
82. Koczorowski Z., Geblewicz G.//J. Electroanalyt. Chem. 1980. V. 108. P. 117.
83. Osakai T., Kakutani T., Nishiwaki Y., Senda M.//Bunseki Kagaku. 1983. V. 32. P. E81.
84. Silva F., Maura C.//J. Electroanalyt. Chem. 1984. V. 177. P. 317.
85. Hundhammer B., Solomon T., Alemu H.//Ibid. 1983. V. 149. P. 179.
86. Гайкова П., Хомолка Д., Маречек В., Волков А. Г., Samec З.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 209.
87. Samec Z., Mareček V., Weber J., Homolka D.//J. Electroanalyt. Chem. 1981. V. 126. P. 105.
88. Samec Z., Homolka D., Mareček V.//Ibid. 1982. V. 135. P. 162.
89. Gavach C., Divion N.//Electrochim. Acta. 1973. V. 18. P. 649.
90. Minz S., Koczorowski Z.//Ibid. 1963. V. 9. P. 575.
91. Hanna G. I., Noble R. D.//Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 583.
92. Leo A., Hansch C., Elkins D.//Ibid. 1971. V. 71. P. 525.
93. Marcus Y.//Pure and Appl. Chem., 1983. V. 55. P. 977.
94. Danil de Namor A. F., Cutreras E., Sigstad E.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 1001.
95. Danil de Namor A. F., Hill T., Sigatad E.//Ibid. 1983. V. 79. P. 2711.
96. Cox B. G., Waghorne W. E.//Chem. Soc. Rev. 1980. V. 9. P. 381.
97. Cox B. G., Heidwig C. R., Parker A. J., Watts D.//Austral. J. Chem. 1974. V. 27. P. 477.
98. Мишустин А. И.//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1486.
99. Мишустин А. И., Подковырин А. И., Кесслер Ю. М.//Там же. 1981. Т. 55. С. 56.
100. Abraham M. H., Hill T., Ling H. C. et al.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 489.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина АН СССР,
Москва