



УДК 543

Неэмпирический расчет гидратации многозарядных катионов

Бадесса Т.С., Родионов А.Н., Шапошник В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 22.01.2013 г.

Аннотация

Неэмпирическим квантово-химическим методом рассчитаны структуры и энергии гидратации двух- и трёхзарядных катионов. Найдены зависимости энергий гидратации от величин зарядов ионов.

Ключевые слова: гидратация, катион, структура, ионообменные мембраны, квантово-химический расчет

Ab initio quantum chemical method has been used to calculate the structure and hydration energy of doubly- and triply charged cations. And the dependences of energy of hydration of ions on their charges were investigated.

Keywords: hydration, polyvalent cation, structure, ion exchange membrane, quantum chemical calculation

Введение

Впервые мысль о гидратации ионов была высказана Д.И. Менделеевым в заочной острой полемике с создателем теории электролитической диссоциации С. Аррениусом. В статье 1889 г. «Заметки о диссоциации растворенных веществ» Д.И. Менделеев писал: «Во мне тем сильнее возродился ряд сомнений относительно диссоциации электролитов, что долговременное изучение растворов привело меня к тому представлению, что в растворах всегда диссоциированные системы, но не самих растворенных тел, а определенных жидких их гидратов» [1]. Эти, на первый взгляд, противоположные точки зрения стали едиными, подобно тому, как возникло единство волновых и корпускулярных свойств электромагнитных волн. Первичным процессом, который происходит с ионами в растворе, является сильное электростатическое взаимодействие ионов с диполями растворителя. Оно приводит к внедрению между ионами молекул растворителя, что повышает расстояние между зарядами и диэлектрическую проницаемость. Это приводит к ослаблению электростатического взаимодействия зарядов, увеличению межионного расстояния (ослабления ионной связи), что и составляет сущность диссоциации. Контактные ионные пары ((СIP) превращаются в гидраторазделенные ионные пары (HSIP) [2]. Интегральный вид закона Кулона

$$E = \int_{r_0}^{\infty} \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon r^2} = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon r_0}, \quad (1)$$

где z_+ - заряд катиона, z_- - заряд аниона, e_0 - заряд электрона, ε - диэлектрическая проницаемость, r - расстояние. Уравнение (1) показывает, что энергия электростатического взаимодействия обратно пропорциональна зарядам ионов и обратно пропорциональна расстоянию между ними, а также обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, которая вследствие гидратации увеличивается в десятки раз. Это дает возможность ионам мигрировать в растворах и ионообменных мембранах. Гидратация однозарядных ионов хорошо исследована [3]. Однако теория гидратации не позволяет достаточно точно предсказывать энергии гидратации и структуру гидратированных многозарядных ионов, но даже и экспериментальные величины их энергий гидратации у разных авторов существенно различаются. Настоящая работа ставит задачу только частично восполнить этот пробел. Так как многозарядные ионы создают препятствия для ионного обмена («отравление» ионообменников), а также образование осадков малорастворимыми соединениями многозарядных ионов приводит к блокированию протекания постоянного электрического тока при электродиализе, то знание структуры растворов и ионообменников становится совершенно необходимым для решения этих задач. В структуре водных растворов и ионообменников существенную роль играют водородные связи [4,5]. Для их расчета необходимо знать полную энергию системы, энергию гидратации и электростатического взаимодействия. Возможность расчета энергии гидратации многозарядных катионов рассмотрена в данной статье.

Предварительную оптимизацию структуры проводили методом молекулярной механики (программа ММ+) с использованием блок диагонального метода Ньютона-Рафтера. Затем структуры ионов, гидратированных шестью молекулами воды, рассчитывали неэмпирическим методом, применяя приближение МО ССП ЛКАО с базисными функциями STO-3G и базисе 6-31 G^{**}. Структура гидратированного трёхзарядного катиона железа представлена на рис.1.

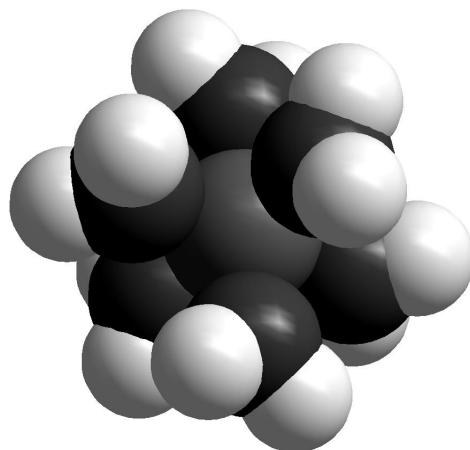


Рис. 1. Структура гидратированного иона Fe^{3+} , рассчитанного ab initio

Неэмпирические методы квантовой химии позволяют достаточно точно рассчитать межъядерные расстояния. Очевидно, что чем короче связь, тем больше

энергия гидратации, хотя теория, связывающая эти величины, отсутствует. Рис.2 показывает расстояния между катионами разных зарядов и атомами водорода как функции ионных радиусов по Полингу [6].

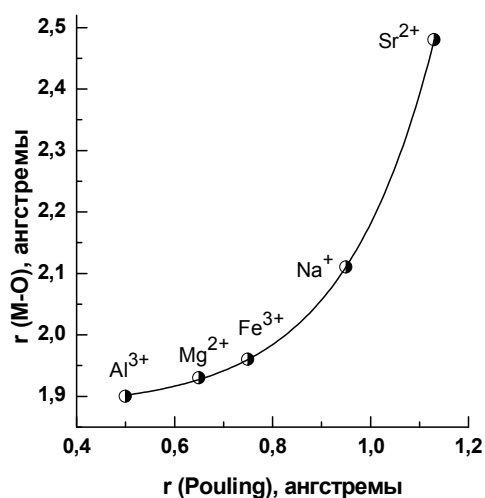


Рис. 2. Зависимость величин расстояний между ядрами катиона и кислорода молекулы гидратной воды от величин радиусов ионов катионов по Полингу

Из приводимого рисунка следует, что с увеличением радиуса иона межъядерное расстояние экспоненциально увеличивается. Радиусы трёхзарядных ионов алюминия и железа малы и поэтому межъядерные расстояния короче, так как меньшее расстояние между зарядами (1) способствует большей энергии электростатического взаимодействия.

Энергии гидратации ионов были рассчитаны неэмпирическим методом. Для расчета применяли следующую процедуру. При расчете *ab initio* получается полная энергия системы, которая включает энергии образования каждого из атомов, кроме водорода, и всех связей между ними. Энергия образования атома водорода в этом методе расчета равна нулю. Далее была рассчитана *ab initio* полная энергия молекулы воды. Искомую энергию гидратации находили как разность между полной энергией системы и умноженными на число молекул воды полными энергиями их образования. Полученные величины показаны на рис. 3. Рисунок показывает экспоненциальное убывание энергий гидратации катионов разного знака заряда при увеличении расстояния между их ядрами и атомами кислорода гидратных молекул воды. Данные рисунка и справочные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение заряда катионов приводит к уменьшению ионных радиусов атомов, уменьшению расстояния между катионами и первым гидратным слоем, окружающих его молекул и увеличению энергии гидратации.

Какую связь имеют энергии гидратации ионов с процессами ионного обмена и электромиграции ионов через ионообменные мембраны при электродиализе? В нашей работе по генерации водородных и гидроксильных ионов на межфазных границах ионообменных мембран и растворов [7] было показано, что с увеличением энергии гидратации ионов уменьшаются потоки водородных и гидроксильных ионов при электромиграции из растворов секций деионизации в растворы секций концентрирования. Для протекания электродиализа в стационарном режиме необходимо поддержание постоянства pH в растворах секций концентрирования.

Для этого потоки водородных и гидроксильных ионов должны быть равны и тогда реакция среды остаётся нейтральной.

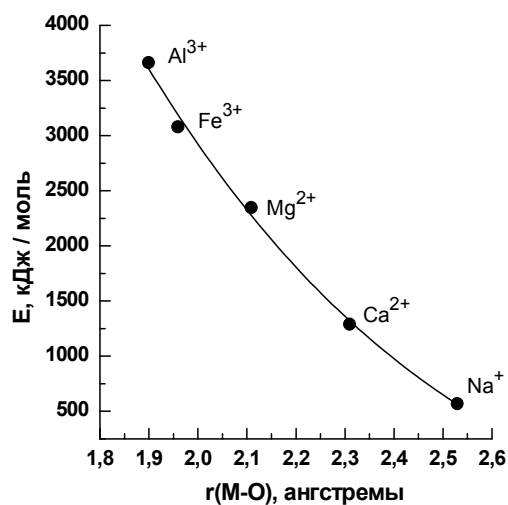


Рис. 3. Зависимость энергии гидратации катионов от межъядерного расстояния между катионами и атомами кислорода молекул гидратной воды, найденные неэмпирическим квантово-химическим расчетом

На практике потоки гидроксильных ионов, как правило, больше потоков водородных ионов. Вследствие этого pH в растворах секций концентрирования увеличивается и в первую очередь в диффузионных пограничных слоях на межфазной границе анионообменных мембран и раствора. Так как многозарядные ионы имеют малорастворимые гидроксиды и карбонаты, то при увеличении pH на поверхности анионообменных мембран при электродиализе выпадают осадки, которые сначала ограничивают поверхность протекания постоянного электрического тока, увеличивают плотность тока, затем полностью блокируют протекания тока. Это приводит к прекращению массопереноса при электродиализе. В работе [7] была изучена только зависимость потоков водородных и гидроксильных ионов через катионообменные и анионообменные мембраны при электродиализе однозарядных катионов и анионов. Однако, найденная в ней зависимость скоростей генерации от энергий гидратации, даёт возможность предположить, что при электродиализе электролитов с многозарядными ионами скорости генерации ионов среды при превышении предельных диффузионных плотностей тока будут меньше, а, следовательно, потоки водородных ионов через катионообменные мембраны будут значительно ниже, чем при электродиализе электролитов с однозарядными ионами. Это приведет к большей пассивации анионообменных мембран в растворах секции концентрирования и невозможности реализовать стационарный электродиализ. Так как двухзарядные ионы имеют наибольшую концентрацию в природных маломинерализованных, подземных водах аридных и полуаридных регионов, то их присутствие является главным препятствием при деминерализации. В данной работе мы не предлагаем способов увеличения потоков водородных ионов, а только нашли объяснение затруднениям электромембранных технологий при деминерализации природных вод и обработке сточных вод. Однако, мы надеемся, что установление причины явления пассивации мембран при электродиализе является одновременно первым шагом к поиску путей её устранения.

Список литературы

1. Менделеев Д.И. Заметки о диссоциации растворенных веществ // Собр. Сочинений. Л.: Химтеорет, 1937. Т.4. С. 488-491.
2. Резников А.А., Шапошник В.А. Ассоциация ионов в растворах хлоридов лития и натрия // Ж. физич. химии. – 2007. – Т.81, № 2. – С. 231-233.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
4. Шапошник В.А., Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов // Электрохимия.- 2004. – Т.40, № 7. – С. 880-883.
5. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A. The main role of hydrogen bond in the ion transport processes of cation-exchange // Soc. Chem. Ind.- 2011. – Sec.Fundamentals. – P. 1-13.
6. Справочник химика. – Л.-М. : ГХИ, 1963. – Т.1. – С. 1071.
7. Шапошник В.А., Козадёрова О.В. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. – 2012 – Т.48, № 7. – С. 870-875.

Бадесса Толера Сед – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Родионов Анатолий Николаевич – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор, кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Badessa Tolera Seda – PhD Student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: toleraseda@yahoo.com

Rodionov Anatoly N. – Student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr.Sc., Professor of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com