

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

На правах рукопису

УДК 532.536

КРОТЕНКО Вікторія Володимирівна

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ МОЛЕКУЛ ВОДИ У КОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ
РОЗЧІНАХ ОДНО-ОДНО, ДВА-ОДНО ТА ТРИ-ОДНОЗАРЯДНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ

02.00.04 - Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

AB 34.467

Робота виконана у Національному технічному університеті України "КПІ" на кафедрі репрографії

Науковий керівник: професор, доктор хімічних наук
Дорош Анатолій Кузьмич

Офіційні опоненти: професор, доктор хімічних наук
ЧУМАК Віталій Луквич

професор, доктор хімічних наук
ШИЛОВ Валерій Васильович

Провідна організація: Інститут хімії води та колоїдної хімії НАН України

Захист дисертації відбудеться "20" травня 1996 р.
о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
К 01.02.03 у Національному технічному університеті України
"КПІ" (252056, м.Київ, пр.Перемоги, 37, корп.4; ауд.118)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "КПІ".

Автореферат надіслано "17" квітня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої
вченої ради,
доцент

Т.Л.Первішко

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00740401 (G)

Файли
ІНІ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження динаміки частинок у розчинах електролітів має важливе значення для вивчення і прогнозування електрохімічних властивостей та характеристик процесів, що протікають в цих розчинах, при використанні їх в різноманітних технологіях промислових електрохімічних виробництв.

Теплові коливання та дифузійні рухи частинок у розчинах електролітів тісно пов'язані зі структурою розчинника та змінами її, що відбуваються під впливом іонів, які утворюються в результаті дисоціації часточок розчиненої речовини. Не дивлячись на наявність різноманітних даних по вивченню структури і динаміки часточок у водних розчинах електролітів до цього часу не створена узагальнена фізико-хімічна теорія цих систем, яка правильно описувала б всі відомі властивості їх і висновки з якої знаходилися б у повній відповідності з експериментально вимірюваними характеристиками. Макроскопічні характеристики розчинів в значній мірі визначаються усередненим потенціалом по всіх складових міжчасткових взаємодій. Окремий вклад кожної з них важко визначити та ідентифікувати.

В силу своїх особливостей нейтронні методи досліджень дозволяють зробити певні висновки про конкретний механізм рухів частинок розчинів та в деяких випадках розділити вклади окремих факторів в динамічні характеристики рідини, а також встановити їх взаємозв'язки.

Отримана в наших експериментах інформація по непружному розсіянню нейтронів не може бути одержана іншими фізико-хімічними методами і тому є унікальною для розуміння особливостей структури і динаміки часточок багатокомпонентних систем, уточнення концентраційно-температурних залежностей їх динамічних та рівноважних характеристик.

Ціль роботи:

- визначення концентраційної залежності кількісних характеристик процесу самодифузії молекул H_2O у концентрованих водних розчинах одно-одно, два-одно та три-одноварядних електролітів: $CsCl$, CsI , $NaCl$, $NaNO_3$, NH_4Cl , $LiCl$, $MnCl_2$, $BaCl_2$, $CoCl_2$, $CrCl_3$, $LaCl_3$ методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів;

- кількісний аналіз сумарного спектру розсіяння нейтронів для виділення з нього вкладу узагальненого частотного спектру, що відображає особливості колективних рухів молекул H_2O у чистому розчиннику (воді) та в досліджених розчинах електролітів.

Наукова новизна. Вдосконалена методика експериментального визначення коефіцієнтів самодифузії молекул H_2O в розчинах одно-одно, два-одно та три-одноварядних електролітів шляхом аналізу спектрів квазіпружного розсіяння в них нейтронів. За допомогою цієї методики досліджені концентровані водні розчини електролітів при температурі 293 К, які вміщують іони різної будови, зарядності та геометричних розмірів. Вперше:

а) одержано концентраційні залежності величини коефіцієнта самодифузії молекул H_2O в досліджених розчинах;

б) проведено розділення коефіцієнта самодифузії на колективний та одночастковий внесок для більшості досліджених розчинів електролітів і визначена частка цих внесків в залежності від концентрації розчинів;

в) обчислені спектри теплових коливань і проведено їх аналіз для водних розчинів $CsCl$, $NaCl$, $Co(NO_3)_2$, $CrCl_3$. Шляхом порівняння частотних спектрів концентрованого розчину $CoCl_2-H_2O$ та відповідного кристалогідрату $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ встановлено існування у вивчених розчинах квазікристалічних областей біля іонів;

г) за допомогою нейтронноконтрастного експерименту в узагальненому частотному спектрі розчину $[Ni(NH_3)_6]Cl_2-D_2O$ виділено коливання, які пов'язані з комплексним катіоном $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Наукова і практична значимість. Отримані нові кількісні результати, які сприяють більш широкому розумінню особливостей динаміки частинок у розчинах електролітів, обумовлених різницею їх хімічної будови, заряду, розмірів і електронних конфігурацій іонів.

Вперше отримані числові значення коефіцієнтів самодифузії молекул H_2O у вивчених водних розчинах електролітів в іонами різної електронної конфігурації представляють не тільки теоретичну, але й практичну цінність для промислових електрохімічних виробництв. На основі аналізу цих даних вперше зроблено висновок про адекватність опису процесу самодифузії молекул H_2O в досліджених розчинах моделлю Оскотського-Іванова.

Автор захищає такі основні положення:

- усереднена величина коефіцієнта самодифузії D молекул H_2O у водних розчинах електролітів визначається здебільшого об'ємною густиною заряду розчинених іонів, а саме: значення його збільшується у порівнянні з чистою водою для розчинів з іонами великих розмірів і малим зарядом, зменшується для розчинів з іонами малих розмірів і великим зарядом; мало відрізняється від D в розчинах, які містять іони типу NH_4^+ , розміри і конфігурація яких близька до молекул H_2O ;

- для досліджених розчинів одно-одноварядних і два-одноварядних електролітів (за винятком $LiCl-H_2O$) основний внесок в усереднений коефіцієнт самодифузії $\langle D_{H_2O} \rangle$ дає одночасткова ("френкелівська") складова, в той час як у розчинах три-одноварядних електролітів переважає внесок колективної ("лагранжевої") складової;

- самодифузія молекул води у більшості досліджених розчинів електролітів добре описується моделлю Оскотського-Іванова, проте в концентрованих розчинах електролітів $LiCl-H_2O$, $LaCl_3-H_2O$, $CrCl_3-H_2O$, які містять іони з великою об'ємною густиною заряду, самодифузія H_2O описується класичним законом безперервної дифузії;

- розчинені іони суттєво впливають на колективні коливні рухи молекул H_2O в розчинах при енергіях в діапазоні 50-120 мєВ, що підтверджує існування в них квазікристалічних областей навколо іонів. Структура їх нагадує структуру близького оточення відповідних частинок у кристалогідратах.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи опубліковані у вигляді статті в "Журнале структурной химии", препринту Інституту ядерних досліджень НАН України, а також доповідались на І Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993). Список робіт наведений у кінці автореферату.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків та списку літератури, який містить 79 найменувань. Робота викладена на 124 сторінках машинописного тексту, включаючи 28 рисунків та 4 таблиці.

У вступі обґрунтовується актуальність теми дослідження, сформульована мета даної роботи, аргументується наукова новизна, теоретична і практична значимість, викладено основні положення, що виносяться на захист.

В першій главі подається огляд сучасних уявлень про будову водних розчинів електролітів і самодифузію молекул H_2O в них. Описані переваги застосування методів нейтронної спектроскопії для вивчення динаміки часточок в розчинах електролітів в порівнянні з іншими методиками.

У другій главі обґрунтовується вибір об'єктів дослідження з метою вивчення впливу розмірів і заряду іонів на динаміку частинок у розчинах електролітів. Описано методика аналізу експериментальних даних по розсіянню повільних нейтронів для отримання інформації про індивідуальні дифузійні та колективні коливні рухи молекул H_2O в розчинах електролітів.

Третя глава присвячена дослідженню процесів самодифузії частинок у водних розчинах електролітів. Одержані концентраційні залежності коефіцієнтів самодифузії молекул H_2O в цих розчинах. Проведено розділення коефіцієнтів самодифузії на одночастковий ("френкелівський") та колективний ("лагранжевий") внески. Обговорюється вплив різних чинників на рухливість молекули H_2O в досліджуваних розчинах.

В четвертій главі розглянуто питання про вплив іонів на колективні коливні рухи молекул H_2O у досліджених водних розчинах електролітів. Для цього аналізуються та порівнюються узагальнені частотні спектри чистої води і концентрованих водних розчинів електролітів. Зроблено висновок про зародження кристалоподібних структур при наближенні концентрації розчинів до насичення.

ЗМІСТ РОБОТИ

Методика досліджень.

Експериментальні результати отримані за допомогою багатодетекторного нейтронного спектрометра по часу прольоту, дислокованому на горизонтальному каналі атомного реактора ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України.

При аналізі даних по розсіянню нейтронів існує проблема коректного розділення непружної і квазіпружної складових нейтронних спектрів, між якими немає чітких розділових границь. Квазіпружні піки в нейтронних спектрах описуються кривими Доренца. При виконанні роботи було визначено критерій адекватності та-

кого опису. Коректна підгонка теоретичної кривої до експериментальних даних здійснювалась по декількох точках у вершині квазіпружного піка, якщо значення передачі імпульсу при розсіюванні нейтронів знаходилось в межах $\hbar \ll 1,7 - 2,3 \text{ \AA}^{-2}$. Одержані теоретичні криві квазіпружного розсіювання віднімались від експериментальних нейтронних спектрів під одним із кутів розсіювання, для якого $\hbar \ll 1,7 \text{ \AA}^{-2}$. Різниця являє собою непружну складову спектра. Віднімаючи її від повних нейтронних спектрів для інших кутів розсіювання з врахуванням відповідних нормуючих коефіцієнтів, отримували квазіпружні піки у всьому діапазоні значень \hbar , доступних експерименту.

Процедура розділення квазіпружної і непружної складової нейтронного спектру показана на рис.1.

Виділена таким чином квазіпружна складова нейтронних спектрів використовувалась для отримання інформації про дифузійні рухи частинок в розчинах, а непружна для обчислення спектрів теплових коливань. Безпосередньо з нейтронних спектрів для різних кутів розсіювання можна обчислити двічі диференційний переріз розсіювання $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$, який відображає залежність перерізу розсіювання нейтронів від частоти коливань ω та тілесного кута Ω , в який відбувається розсіювання. Двічі диференційний переріз розсіювання, у свою чергу, зв'язаний з законом розсіювання $S(\vec{x}, \omega)$ таким співвідношенням

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} S(\vec{x}, \omega), \quad (1)$$

де \vec{k}_0 і \vec{k} - хвильові вектори падаючого і розсіяного нейтронів відповідно, а $\vec{x} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Закон розсіювання нейтронів у розчинах може бути представлений сумою двох складових частин

$$S(\vec{x}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\beta}^i(\vec{x}, \omega) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}^a(\vec{x}, \omega) \quad (2)$$

де α і β - сорти частинок у розчині. Перший доданок описує кореляції між частинками різних сортів, другий - автокореляційна функція, що характеризує розсіювання на індивідуальних частинках одного сорту. Оскільки у водних розчинах кількісно переважають атоми водню і, крім того, перетин розсіювання повільних нейтронів на водні на порядок більше по величині, ніж на інших атомах, то основний внесок у закон розсіювання вносить другий доданок

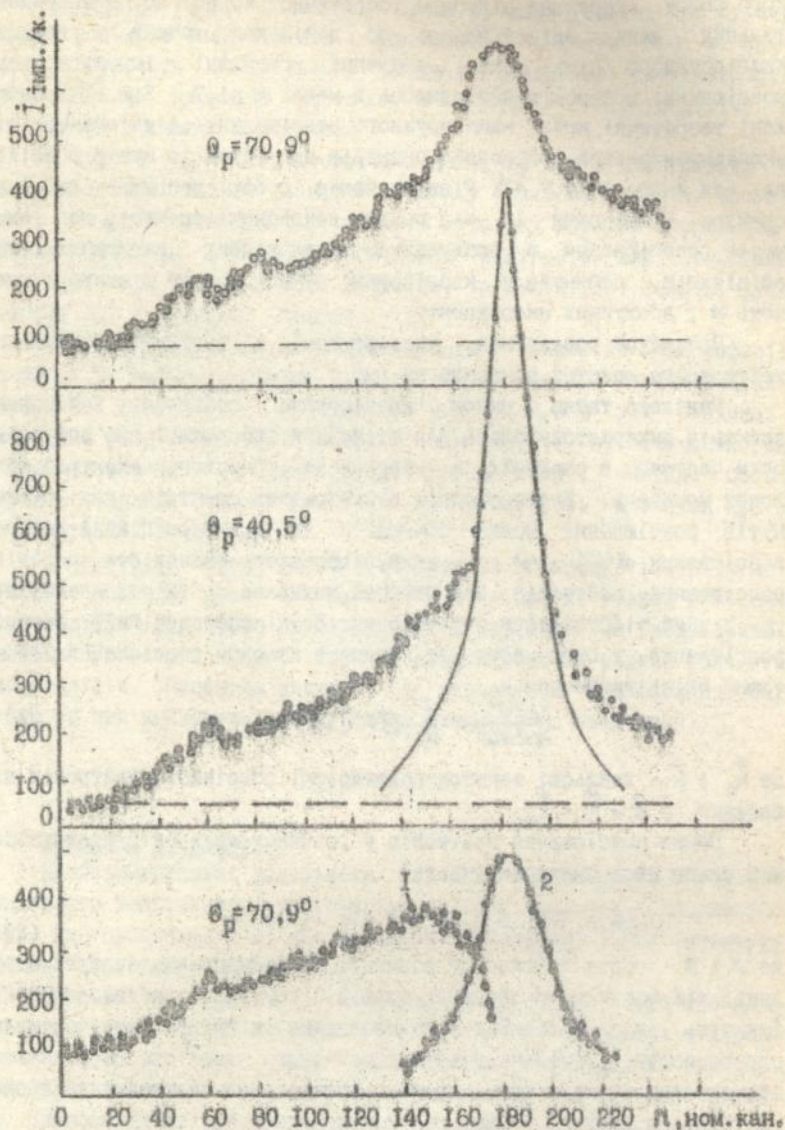


Рис. 1. Розділення непружної і квазіпружної складових в нейтронному спектрі розчину $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$. 1) непружне розсіяння; 2) квазіпружне розсіяння.

$\sum_n S_n^s(\vec{z}, \omega)$. Отже дані по розсіюванню нейтронів на водних розчинах електролітів практично дають інформацію про динаміку молекул H_2O .

Дослідження процесів самодифузії частинок у водних розчинах електролітів

Квазіпружне розсіювання проявляється в нейтронних спектрах як розширення монохроматичної лінії нейтронів в результаті розсіювання на рідині і обумовлене обміном енергією між нейтронами і трансляційними рухами молекул рідини. Згідно з процедурою, описаною в попередньому розділі, була здійснена апроксимація квазіпружних піків функцією Лоренца і знайдені залежності енергетичного розширення цих піків від квадрату передачі імпульса $\Delta E(\alpha^2)$ для різних розчинів.

В тому випадку, коли самодифузія частинок у рідині підпорядковується класичному закону безперервної дифузії, залежність $\Delta E(\alpha^2)$ лінійна. У випадку дифузії стрибком повинно спостерігатись відхилення від лінійної залежності, причому крива досягає насичення при певних значеннях α^2 . Для води і досліджуваних розчинів електролітів крива $\Delta E(\alpha^2)$ не досягає насичення при експериментально доступних нам значеннях α^2 . Використовуючи підгонку по методу найменших квадратів, встановлено, що експериментальні залежності $\Delta E(\alpha^2)$ для водних розчинів добре описуються моделлю Оскотського-Іванова-Булавина, основне співвідношення якої зв'язує енергетичне розширення квазіпружних піків з коефіцієнтом самодифузії частинок рідини D , D_n - колективною ("лагранжевою") складовою коефіцієнту самодифузії і τ_0 - часом осідлого життя молекул у положенні рівноваги між двома перескоками

$$\Delta E(\alpha^2) = 2\hbar D_n \alpha^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \frac{e^{-2\alpha^2 \tau_0}}{1 + (D - D_n) \alpha^2 \tau_0} \right] \quad (3)$$

Результати такої підгонки проілюстровані на рис. 2, де експериментальні значення ΔE нанесені точками, а теоретичні криві $\Delta E(\alpha^2)$ суцільними лініями. Оптимальні значення параметрів підгонки в подальшому приймалися як істинні значення відповідних величин, що характеризують процес самодифузії в досліджуваних розчинах.

По виміряним величинам інтенсивності квазіпружних максимумів спектра розсіювання нейтронів під різними кутами визначені се-

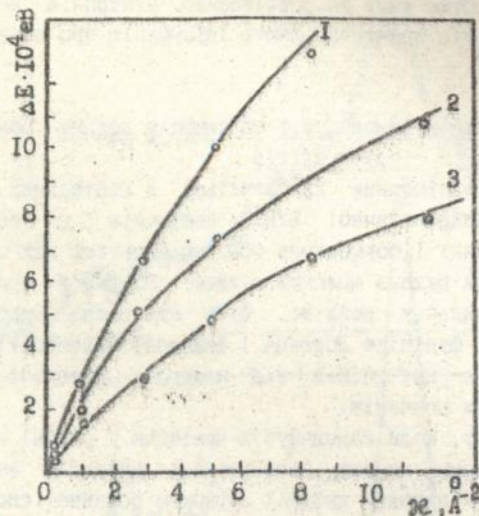


Рис.2. Залежності $\Delta E (c^2)$ для водних розчинів CsCl (1), CoCl_2 (2) і NaCl (3).

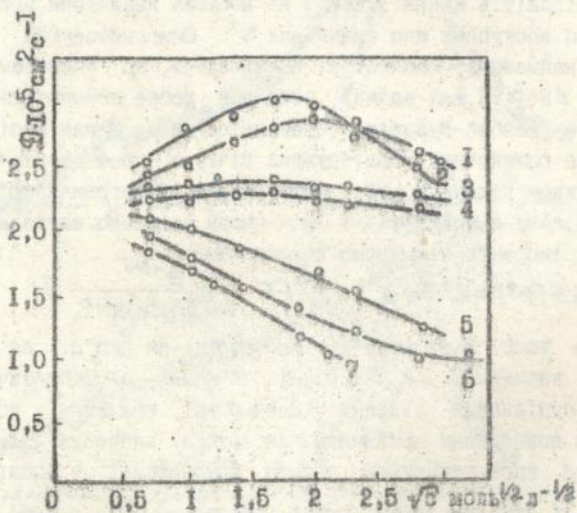


Рис.3. Залежності $D (\sqrt{c})$ для водних розчинів CsCl (1), CsI (2), NH_4Cl (3), NH_4NO_3 (4), MnNO_3 (5), LiCl (6), NaCl (7).

редньоквадратичні амплітуди коливань молекул H_2O у розчинах, використовуючи які були обчислені фактори Дебая-Валера, на основі яких по загальновідомим співвідношенням були визначені температури Дебая вивчених систем. Ці дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Температура Дебая для концентрованих водних розчинів деяких 1-1 зарядних електролітів

Водний розчин	CsJ	CsCl	NH_4Cl	NH_4NO_3	$NaNO_3$	NaCl	LiCl
Концентрація, моль/л	3,0	4,0	4,0	4,0	3,5	3,5	4,0
Температура Дебая							
Θ_D , К \pm 3К	110	112	120	125	129	136	140
$\Theta_D^{H_2O} = 130$ К							

Як видно з таблиці 1, значення Θ_D відрізняються від обчислених для води $\Theta_D^{H_2O} = 130$ К. При цьому деконструкуюча дія великих катіонів та аніонів на структуру розчинника приводить до зниження Θ_D розчину у порівнянні з $\Theta_D^{H_2O}$, а конструююча дія катіонів малого радіуса (з великою об'ємною густиною заряду) до її збільшення.

На рис.3 показані залежності $D(\sqrt{c})$ коефіцієнта самодифузії молекул H_2O від кореня квадратного з концентрації для водних розчинів CsJ, CsCl, NH_4Cl , NH_4NO_3 , NaCl, LiCl. Порівнюючи величину D для водних розчинів CsCl, NH_4Cl , NaCl, і LiCl, які мають однакові аніони Cl^- і різні катіони можна зробити висновок, що катіони здійснюють основний вплив на самодифузійну молекул H_2O .

Хід залежностей $D(\sqrt{c})$ кількісно відрізняється для різних розчинів. Так, у розчинах CsJ- H_2O і CsCl- H_2O спостерігається збільшення коефіцієнта самодифузії у порівнянні з $\langle D_{H_2O} \rangle$ для чистої води. Криві $D(\sqrt{c})$ досягають максимуму при $c=3$ і 4 моль/л відповідно. Таку поведінку коефіцієнта самодифузії молекул H_2O можна пояснити "негативною гідратацією" (по О.Я.Самойлову), в результаті якої розчинені іони великих розмірів, руйнуючи структуру води, зменшують її локальну в'язкість, що збільшує рухливість молекул H_2O поблизу цих іонів. Це підтверджується результатами

інших авторів по дослідженню в'язкості і швидкості ультразвуку у вивщказаних розчинах.

Нами встановлено, що у водних розчинах NH_4Cl і NH_4NO_3 коефіцієнт самодифузії H_2O практично не залежить від концентрації, а лише незначно зменшується при концентраціях, близьких до насичення. Це не протирічить уявленню про те, що іони NH_4^+ разом з молекулами H_2O будують у розчині дифузійно-усереднений каркас подібний до водного.

Аналіз залежностей $D(\sqrt{c})$ для водних розчинів NaCl і NaNO_3 показує, що вони мають однаковий хід, відрізняючись лише величиною D , що, можливо, пояснюється різними розмірами та конфігурацією електронних оболонок аніонів Cl^- і NO_3^- . Катион Na^+ має розмір менший, ніж молекула H_2O , що призводить до його "позитивної гідратації", збільшення локальної в'язкості розчинника поблизу іона і, як наслідок, до зниження коефіцієнта самодифузії H_2O у цих розчинах у порівнянні з чистою водою. Відхилення $D(\sqrt{c})$ від лінійної залежності при $c \geq 1,5$ обумовлене, очевидно, зростанням впливу "фактора перешкод" при збільшенні концентрації розчинів.

Крива $D(\sqrt{c})$ для $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ на відміну від інших розчинів має тенденцію до насичення при більш високих концентраціях. Для іона Li^+ , який має дуже малі розміри ($r_i = 0,68 \text{ \AA}$), переважний вплив на самодифузю H_2O справляє уповільнюючий фактор, обумовлений сильною гідратацією.

Ми використали підхід, запропонований в роботах Л.А. Булавіна, і здійснили розділення коефіцієнта самодифузії молекул води на колективний (D_k) і одночастковий (D_f) внески

$$D = D_k + D_f \quad (3)$$

Повний коефіцієнт самодифузії D і колективний ("лагранжевий") D_k внесок входять як параметри до співвідношення (2), а одночастковий ("френкелівський") внесок D_f визначається їх різницею. Результати такого розділення представлені на рис. 4. Криві $D_k(\sqrt{c})$ і $D_f(\sqrt{c})$ для різних розчинів електролітів доводять себе по-різному. Одночасткова складова для водних розчинів CsCl та NH_4Cl в загальному повторює хід повного коефіцієнта самодифузії D , а у процентному співвідношенні є основною часткою. Те ж саме має місце у розчинах $\text{NaCl-H}_2\text{O}$. Колективна складова D_k для цих розчинів мало змінюється з концентрацією і робить незначний внесок у повний коефіцієнт самодифузії D . Для розчинів $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ поведінка $D_f(\sqrt{c})$ і

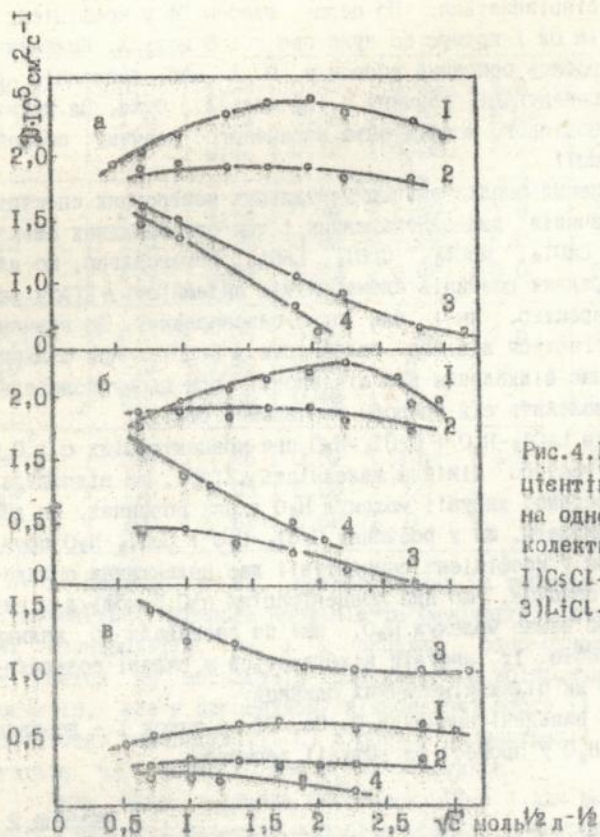


Рис. 4. Розділення коефіцієнтів самодифузії $D(a)$ на одночасткову $D_{\text{ф}}$ (б) і колективну $D_{\text{л}}$ (в) складові.
 1) $\text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$;
 3) $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$; 4) $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

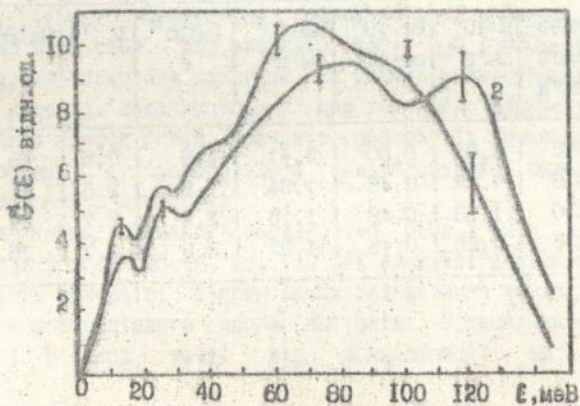


Рис. 5. Узагальнені частотні спектри $\text{H}_2\text{O}(1)$ і $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(2)$.

$D(\sqrt{c})$ суттєво відрізняється. По-перше, внесок D_f у коефіцієнт D значно менший ніж D_l і прямує до нуля при $c > 5$ моль/л. Колективна складова D_l робить основний внесок у D і має тенденцію до насичення при концентрації розчину $c > 5$ моль/л. Отже, D_l прямує до значення відповідного коефіцієнта насиченого розчину поблизу точки кристалізації.

Нами проведений аналіз експериментальних нейтронних спектрів для водних розчинів два-однозарядних і три-однозарядних електролітів $CoCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, $LaCl_3$. Встановлено, що для всіх два-однозарядних розчинів електролітів залежність $\Delta E(x^2)$ має такий самий характер, як і для одно-однозарядних. До значень $x^2 \leq 3 \text{ \AA}^{-2}$ спостерігається лінійна залежність $\Delta E(x^2)$. При більших значеннях настає відхилення від лінійності, при цьому положення точки перегину залежить від природи розчиненої солі.

Для розчинів $LaCl_3 \cdot nH_2O$ і $CrCl_3 \cdot nH_2O$ при концентраціях $c \gg 0,5$ моль/л спостерігається лінійна залежність $\Delta E(x^2)$, що відповідає механізму безперервної дифузії молекул H_2O в цих розчинах. Це дає підставу стверджувати, що у розчинах $CrCl_3 \cdot nH_2O$ і $LaCl_3 \cdot nH_2O$ практично весь внесок у коефіцієнт самодифузії дає колективна складова ($D_l \approx D$). Це означає, що при концентраціях $c \gg 0,5$ моль/л у цих розчинах фактично немає молекул H_2O , які не зазнавали б впливу іонних полів, тобто їх дифузія відбувається у складі сольваток-комплексів іонів як цілих кінетичних одиниць.

У таблиці 2 наведені значення D , D_l , D_f , а також L - довжини стрибка молекул H_2O у процесі їх дифузії стрибком.

Таблиця 2.

Речовина	Концен-трація моль/л	$D \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot c^{-1}$	$D_l \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot c^{-1}$	$D_f \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot c^{-1}$	$\tau_0 \cdot 10^{12}$, τ , с	L , \AA	$D_l/D_f \cdot 100\%$
$CoCl_2 \cdot nH_2O$	0,5	1,91	0,50	1,41	1,6	2,5	26,2
H_2O	1,0	1,82	0,48	1,34	1,8	2,6	26,4
	2,0	1,63	0,48	1,15	2,2	2,7	29,4
	3,5	1,28	0,46	1,02	3,0	2,7	35,9

BaCl ₂ -	0,5	1,33	0,36	0,97	2,2	2,4	27,0
H ₂ O	1,0	1,15	0,38	0,77	2,6	2,4	33,0
	1,5	0,92	0,42	0,50	3,8	2,6	45,6
MnCl ₂ -	0,5	1,73	0,33	1,40	1,8	2,5	19,1
H ₂ O	2,0	1,35	0,26	1,09	2,2	2,4	20,7
	5,0	0,85	0,23	0,62	3,0	2,3	27,1
CrCl ₃ -	0,5	1,39	0,56	0,83	2,6	2,7	40,1
H ₂ O	1,0	0,95	0,95	0	-	-	100
	3,0	0,46	0,46	0	-	-	100
LaCl ₃ -	0,5	1,26	0,62	0,64	3,0	2,7	49,2
H ₂ O	1,0	0,93	0,93	0	-	-	100
	3,0	0,62	0,62	0	-	-	100

З аналізу даних, представлених в таблиці 2 видно, що: 1) колективна складова коефіцієнта самодифузії для два-одноварядних електролітів, як і у випадку одно-одноварядних, малю амінюється по абсолютній величині із збільшенням концентрації розчинів, але у процентному відношенні росте її внесок у повний коефіцієнт самодифузії; 2) з ростом концентрації розчинів збільшується час осілого життя (τ_0) частинок.

Були також отримані залежності $D(\sqrt{c})$ для висшеказаних розчинів. Для всіх розчинів два-одноварядних електролітів коефіцієнт самодифузії $\langle D_{H_2O} \rangle$ зменшується лінійно до $c \approx 2$ моль/л, після чого прямує до насичення. Для розчинів LaCl₃-H₂O і CrCl₃-H₂O наближення $\langle D_{H_2O} \rangle$ до насичення наступає при менших концентраціях (порядку 1,1-1,4 моль/л). Величина $\langle D_{H_2O} \rangle$ у цих розчинах прямує до значення відповідних коефіцієнтів розчинів поблизу їх точки кристалізації або ж розпаду кристалосольватів еквівалентного складу поблизу його температури плавлення.

Для точок переходу залежностей $D(\sqrt{c})$ від лінійної до нелінійної характерно те, що: 1) в них спостерігається максимальна провідність розчинів; 2) прямування сольватного числа до значення першого координаційного числа катіонів; 3) незалежність енергії активації в'язкої течії від концентрації аж до точки

кристалізації. Що ж стосується величини коефіцієнта самодифузії D , то вона (при однакових аніонах Cl^-) визначається природою катіона. Для досліджуваних два-одноварядних розчинів електролітів величина D тим менша, чим більші розміри катіона. Очевидно на самодифузії молекул H_2O в цих розчинах вирішальний вплив справляє "фактор перешкод", пов'язаний з розмірами катіонів. Але внаслідок значної кількості чинників, що впливають на рухливість молекул H_2O , не завжди вдається однозначно оцінити роль кожного з них.

Для три-одноварядних розчинів електролітів коефіцієнти $\langle D_{\text{H}_2\text{O}} \rangle$ мало відрізняються по величині. Незважаючи на відмінність в розмірах іонів, очевидно, вирішальну роль у цьому випадку відіграє "фактор перешкод", пов'язаний з сильною гідратацією катіона, яка викликана великою об'ємною густиною його заряду.

Колективні коливні рухи у воді і розчинах електролітів

Інформація про колективні збудження в рідинах міститься в непружній складовій нейтронних спектрів, яка відображає процес обміну енергією нейтронів з тепловими коливними рухами часточок рідини. Наближено ці рухи можуть бути розділені на внутрішньомолекулярні коливання, загальмовані обертання і загальмовані трансляції.

В нейтронноспектроскопічній методиці для аналізу експериментальних даних використовується поняття узагальненого частотного розподілу, яке зв'язане з двічі диференціальним перерізом розсіювання нейтронів таким співвідношенням

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{K}{8\pi k_0} \cdot \frac{\hbar^2}{\hbar\omega} \cdot \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} G(\omega) \quad (5)$$

де
$$G(\omega) = \sum_{\mu=1}^S \left[\frac{\sigma_{\mu}}{M_{\mu}} F_{\mu}(\omega) \right] / \sum_{\mu=1}^S \frac{\sigma_{\mu}}{M_{\mu}} \quad (6)$$

$G(\omega)$ - середньозважена густина станів (узагальнений частотний спектр); σ_{μ} і M_{μ} - перетин розсіювання і маси ядер елементів, які входять до складу зразка; $F_{\mu}(\omega)$ - парціальна густина станів цих складових.

Нами були обчислені частотні спектри H_2O і D_2O . В узагальненому частотному розподіленні H_2O спостерігаються максимуми при енергіях ~ 14 ; 25; 65 мєВ, в D_2O - 13; 23; 52 мєВ. Ці максимуми добре співпадають з віднайденими іншими авторами.

Був отриманий також узагальнений частотний спектр для води у якій, на відміну від природної, кисень являє собою ізотоп ^{18}O . У частотному спектрі такої води також спостерігається три максимуми. Енергетичне положення першого з них пов'язане, очевидно, із загальмованими трансляціями, співпадає з відповідним максимумом у густині станів для природної H_2O . Положення двох інших максимумів зсунуті у сторону більших енергій (~ 33 мєВ і 75 мєВ відповідно). Так як молекулярні маси H_2O і D_2O співпадають, природно було б очікувати збігу частотних спектрів для цих двох ізотопних різновидів води. Відмінності, що спостерігаються, можуть бути зв'язані з структурними особливостями H_2^{18}O .

З даних по непружному розсіюванню нами розраховані також узагальнені частотні спектри для водних розчинів CsCl , NaCl , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ і CrCl_3 . Порівняння їх із спектром для H_2O показує, що в області енергій до 50 мєВ вони практично не відрізняються один від одного. При більших енергіях спостерігаються відмінності, а саме: максимум, який обумовлений загальмованими обертаннями молекул H_2O загострюється і зсувається в бік зростання енергії (~ 70 - 80 мєВ); проявляється новий максимум в районі ~ 110 мєВ. Ці відмінності тим більші, чим сильніше гідратовані іони в розчинах. Особливо чітко це видно з рис. 5, де для порівняння представлені узагальнені частотні спектри H_2O і розчину $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Дослідження структури розчинів електролітів показують, що при концентраціях близьких до насичення в них зароджується дифузійно-усереднена квазіґратка утворена із сольватованих іонів, яка близька до структури відповідного кристалогідрату. З огляду на це ми дослідили розчин $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 моль/л) і відповідний кристалогідрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У частотному спектрі кристалогідрату спостерігаються піки при енергіях 9, 17, 26, 61, 85 і 111 мєВ, які обумовлені міжмолекулярними рухами і визначаються симетрією оточення та інтенсивністю водневих зв'язків вдовж відповідних напрямків. Узагальнений частотний спектр розчину $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при низьких енергіях нагадує відповідний спектр води (максимуми при 15 і 27 мєВ). Але з ростом енергії на ньому проявляються відмінності. Третій пік зсувається в напрямку збільшення енергії (~ 80 мєВ) і вималюється максимум при енергії ~ 110 мєВ. В частотному розподілі $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігаються максимуми з близькими значеннями енергій (~ 85 і 115 мєВ). Цей факт свідчить на ко-

ристь моделі структурних змін з ростом концентрації розчинів, згідно з якою при наближенні до концентрації насичення в них зароджується кристалоподібна структура, що нагадує структуру відповідного кристалогідрату. На користь цього також свідчать дані про зростання густини станів у високочастотній ділянці спектрів теплових коливань при зниженні локальної симетрії конденсованих станів.

Специфічні властивості процесів взаємодії нейтронів з речовиною дозволили дослідити ще один із аспектів динаміки частинок розчинів, а саме коливні рухи виключно розчинених частинок. Для цього була використана різниця у перерізі розсіювання нейтронів на легкому водні і дейтерії. Цей, так званий нейтронно-контрастний, експеримент був виконаний на розчині $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ у важкій воді D_2O . За рахунок різниці в перерізах розсіювання внесок від розсіювання на катіоні $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ повинен бути у три рази більшим, ніж для всіх інших атомів. Таким чином в узагальненому частотному спектрі вдалося виділити максимуми з енергіями ~ 38 і 80 мєВ, які ми пояснюємо коливними рухами катіона в розчині.

Для аналізу цих даних була використана модель гідратації, яка враховує лише взаємодію іон - перша гідратна оболонка. Частота нормальних коливань атомів, які відповідають зв'язку $\text{M}^{q+}-\text{OH}_2$ в розчині, обчислена по цій моделі, добре узгоджується з положенням максимуму з енергією 38 мєВ. Наявність у спектрі максимуму з енергією 80 мєВ свідчить про те, що в реальному розчині взаємодія іон - розчинник має більш складний характер ніж у використаній моделі.

В И С Н О В К И

1. На основі аналізу даних по квазіпружному розсіюванню нейтронів підтверджені уявлення про те, що катіони чинять більший вплив на структуру води та процес самодифузії молекул H_2O в досліджених розчинах 1-1, 2-1, та 3-1 зарядних електролітів, ніж аніони.

2. Визначена температура Дебая Θ_D для концентрованих водних розчинів CsCl , CsI , NH_4Cl , NH_4NO_3 , NaCl , NaNO_3 , LiCl . Вперше встановлено, що деструктуруюча дія на власну структуру води великих за розмірами катіонів та аніонів призводить до зменшення, а

структуруюча дія малих катіонів до збільшення ζ розчину в порівнянні з чистою водою.

3. Величина коефіцієнтів самодифузії молекул H_2O в досліджених розчинах і механізм, по якому вона відбувається, визначаються, в основному, об'ємною густиною заряду катіонів.

4. У більшості досліджених водних розчинів 1-1 та 2-1 зарядних електролітів смодифузія молекул H_2O задовільно описується моделлю Оскотського-Іванова.

5. У концентрованих розчинах $LiCl-H_2O$ і $LaCl_3-H_2O$, $CrCl_3-H_2O$ при концентраціях $c > 0,5$ моль/л самодифузія молекул H_2O і інших часточок відбувається по механізму класичної безперервної дифузії у складі сольватоконплексів, як цілих кінетичних одиниць.

6. Доведена можливість та проведено розділення коефіцієнта самодифузії молекул H_2O в розчинах на колективний та одночастковий внески. Показано, що для 1-1 і 2-1 зарядних розчинів електролітів (за винятком $LiCl-H_2O$) колективна складова D_k змінюється неістотно з концентрацією і дає невеликий внесок у повний коефіцієнт самодифузії D . Для водних розчинів $LiCl, LaCl_3$ і $CrCl_3$ колективна складова робить основний внесок, а при великих концентраціях - увесь внесок у сумарний усереднений коефіцієнт самодифузії D .

7. Розчинені іони впливають не тільки на низькоенергетичні дифузійні рухи, але й на колективні коливні рухи молекул H_2O в розчинах. Цей вплив обумовлений, з одного боку, збільшенням ефективної маси сольватованих кінетичних частинок розчину, з іншого - зародженням кристалопоподібної структури при наближенні концентрації розчину до насичення.

8. З допомогою нейтронноконтрастного експерименту доведена принципова можливість виділення колективних коливань, які виключно пов'язані з розчиненими іонами. Одержані результати підтверджують запропоновану модель зміни дифузійно-усередненої структури розчинів електролітів з ростом їх концентрації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. В.В. Коотенко, А.К. Дорощ. Нейтронные исследования самодиффузии молекул воды в растворах электролитов // Ж. структ. химии.

ЛІБ ім. В. Стефаника
АН України

1992. - т.33, вып.1. - с.61-67. Підготовка зразків для дослідження, участь у вимірюваннях та розрахунках.

2. Слісенко В.И., Іваницький П.Г., Кармазина Т.В., Кротенко В.В., Василькевич А.А., Майстренко А.И., Миронюк А.Г. Квазиупругое рассеяние медленных нейтронов в исследованиях динамики молекул растворов//Препринт КИЯИ-93-13. - Киев. - 1993. - 19 с. Участь в методичних розробках, аналіз результатів дослідження.

3. Кротенко В.В., Дорош А.К., Іваницький П.Г., Слісенко В.И., Василькевич О.А. Нейтронні дослідження динаміки молекул води у водному розчині хлористого кобальта//Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем. Тези доповідей конференції. - Львів, 1993. - частина I, с.166. Участь у вимірюваннях, попередній обробці та обговоренні кінцевих результатів.

4. Дорош А.К., Кротенко В.В., Слісенко В.И., Іваницький П.Г. Самодифузія молекул води в розчинах електролітів//Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем. Тези доповідей конференції. - Львів, 1993. - частина I, с.180. Розрахунки коефіцієнтів самодифузії розчинів електролітів та розділення їх на колективну і одночасткову складові.

В.Слісенко

Кротенко В.В. Исследование динамики молекул воды в концентрированных водных растворах одно-одно, два-одно и три-однозарядных электролитов.

Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия, Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев, 1996 г.

Защищаются научные результаты, которые содержат экспериментальные исследования динамики молекул H_2O в водных растворах электролитов методом рассеяния медленных нейтронов. Установлено, что величина коэффициента самодиффузии H_2O и механизм, по которому она осуществляется определяется в основном объемной плотностью заряда катионов. Показано, что растворенные ионы влияют не только на диффузионные движения, но и на коллективные колебательные движения молекул H_2O . Это влияние обусловлено зарождением кристаллоподобной структуры при приближении концентрации раствора к насыщению.

Krotenko V.V. Investigation of water molecules dynamics in concentrated solutions of one-one, two-one, three-one charged electrolytes.

The manuscript of the dissertation is applied for candidat degree in chemistry to the speciality 02.00.04. - physical chemistry, Ukrainian Technical University, 1996.

Scientific results are maintained, which includes the experimental investigations of H_2O molecules dynamics in water electrolytic solutions according to the method of slow neutrons scattering. It is determined that coefficient value of H_2O self-diffusion and the diffusion mechanism are defined mainly by cation density of charge. It was established that the ions in solutions affect not only diffusions motions but on collective motions of H_2O molecules. This affect results from conception of crystal-like structure when the concentration of solution reaches the saturation state.

Ключові слова: нейтронна спектроскопія, дифузія, електроліти, структура.

Щдписано до друку 11.04.1996 р.
Формат паперу 60x84. 1/16
Обл.-вид. л. 0,79. Ар. л. 1,18. Тираж 125. Зам. 304

РВЖ "Українтеравтосервіс", вул. Володарського, 23.

445320

AB 34.467