

# О КОНЦЕПЦИИ СОЛЬВАТАЦИОННОГО ИЗБЫТКА В ОПИСАНИИ СЕЛЕКТИВНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Проф., др. С.О. КАРАБАЕВ**  
Кыргызский национальный университет

*Методом избыточных термодинамических функций образования растворов при использовании функции сольватационный избыток рассмотрены эффекты избирательной сольватации в трехкомпонентных водно-органических растворах 1:1 электролитов*

В последние годы наблюдаются заметные успехи в развитии методов исследования сольватации, в том числе и методов машинного эксперимента, использующих теоретическую базу статистической механики и аналитические модели межмолекулярного и ион-молекулярного взаимодействия. Наиболее ясные по физическому содержанию результаты исследования сольватации появляются тогда, когда используется концепция разделения сольватирующих частиц на частицы ближнего, дальнего окружения и невозмущенного растворителя. В рамках этой концепции изучение избирательности сольватации в двух- и многокомпонентных растворителях является одной из наиболее сложных задач в силу того, что число частиц дальнего окружения сильно превосходит число частиц ближнего окружения, а большинство применяемых методов, например- спектроскопические, дают информацию лишь о составе ближнего окружения сольватируемой частицы. Поэтому, в зависимости от того, в какой мере в данном методе проявляются «возмущения», вызываемые присутствием иона в растворе, наблюдаются различные оценки предпочтительно сольватирующего компонента бинарного растворителя в сольватной оболочке иона, структура и динамика изменения которого мало изучена в бинарных растворителях, особенно для заряженных частиц, образующих лабильные сольватные оболочки. В настоящее время, проблема определения термодинамических функций сольватации ионов в многокомпонентных растворителях не в полной мере решена. Продолжает оставаться актуальным привлечение новых теоретических подходов и расширение, существующих экспериментальных методик исследования эффектов избирательной сольватации электролитов в двух- и многокомпонентных растворителях.

В данной работе в качестве характеристики избирательности сольватации использована величина сольватационного избытка Пендина [1], определяемая опорным соотношением (1):

$$\left( \frac{d \ln y_K}{d \ln a_i} \right)_{T,P,a_i} = -\Gamma_{i(j)}^K \quad (1),$$

где  $y_K$  - рациональный коэффициент активности частицы сорта  $K$ ;  $a_i$  - активность частицы сорта  $i$ ;  $l$  пробегает все индексы кроме  $i$  и  $j$ ;  $\Gamma_{i(j)}^K$  -

*сольватационный избыток  $i$ -той частицы над  $j$  в сольватном окружении моля частиц сорта  $K$ , исходя из среднего состава раствора.*

В теории растворов электролитов, при описании взаимодействий иона со средой, постоянно рассматривается задача определения радиальных функций распределения ионной подсистемы в приближении континуума диэлектрика и, с позиции статистической термодинамики, корректность задач расчета  $\Gamma_{i(j)}^K$  не связывается с тем, имеет ли частица  $K$  заряд или им не обладает. Следовательно, электронейтральность фазы раствора не дискриминирует поставленную задачу. Иное положение с левой частью уравнения (1). В случае, когда  $K$  – электронейтральная частица, то величина производной принципиально экспериментально определяемая величина. В том случае, когда один или несколько индексов относятся к ионам, величина производной принципиально экспериментально неопределима, либо по невозможности выполнения положенных условий, либо по невозможности получить экспериментальные данные об ионном коэффициенте активности.

Для предельно разбавленных по электролиту водно-органических растворов применение концепции сольватационного избытка сводится к утверждению: *работа изъятия из данного растворителя иона со своим сольватационным окружением (микрокапли радиуса  $r_c$  с центром в ионе сорта  $K$ ) зависит от температуры, давления, состава растворителя, радиуса сольвата ( $r_c$ ), заряда иона и не зависит от его индивидуальности.* Это положение приводит к тому, что разность работ изъятия сольватов одинакового радиуса для изозарядных ионов не зависит от состава бинарного растворителя. Поэтому опорное соотношение (1) можно представить в виде:

$$b_{i(j)} \equiv \left( \frac{\partial \lg y_{k_1}^0 / y_{k_2}^0}{\partial \lg a_i} \right)_{T,P,a_i} = -(\Gamma_{i(j)}^{k_2} - \Gamma_{i(j)}^{k_1}) \quad (2),$$

где  $\Gamma_{i(j)}^{K_1}, \Gamma_{i(j)}^{K_2}$  - сольватационные избытки изозарядных ионов  $K_1, K_2$  в бинарном растворителе  $i$ - $j$ ;  $\lg y_{k_1}^0 / y_{k_2}^0$  - эффекты среды изозарядных ионов в бинарном растворителе  $i$ - $j$ ,  $a_i$  - активность  $i$ -го компонента бинарного растворителя  $i$ - $j$ .

Соотношение (2) - это строго термодинамическое уравнение, связывающее эффекты избирательности сольватации ионов с экспериментально определяемыми нулевыми коэффициентами активности набора электролитов в бинарных растворителях. Вместе с тем, возможность оценить избирательность сольватации отдельного иона возникает в том случае, если сольватация носит локализованный характер. В этом случае сольватационные избытки ионов связаны с транспортными характеристиками бесконечно разбавленных по электролиту растворов соотношением:

$$W_{K_i A}^0 \equiv (t_K^0 \Gamma_{B_1}^K - t_A^0 \Gamma_{B_1}^A) = \frac{F}{RT} \left( \frac{\partial E^*}{\partial \ln a_{B_1}} \right)_{T,P} \quad (3),$$

где  $E^*$  отражает осуществление предельного перехода  $c_{KA} \rightarrow 0$ ;  $W_{K_i A}^0$  - число Уошборна (коэффициент сопряженного переноса неэлектролита).

## О концепции сольватационного избытка в описании селективной сольватации

Функция (3) по своему содержанию совпадает с выражением для предельного ( $c_{KA} = 0$ ) числа переноса растворителя (воды), которое впервые было получено Уошборном и широко используется для изучения избирательности сольватации ионов (Фикинс). Величины  $\Gamma_{B_1}^K, \Gamma_{B_2}^A$  совпадают с количеством компонента В, переносимого ионом -  $n_B^0(K), n_B^0(A)$  вследствие действия принципа сохранения сольватационного равновесия при движении иона через область слабо неоднородного растворителя. Хотя этот принцип широко и успешно используется, однако распространение его на сольватационные явления может оказаться некорректным. Совокупность уравнений (2) и (3), отнесенная к одной и той же среде и достаточному набору сильных электролитов  $K_iA$ , позволяет исследовать, насколько принцип сохранения сольватационного равновесия при движении иона через область слабо неоднородного растворителя справедлив, а в случае его справедливости – определить сольватационные избытки отдельного иона. Соотношения (2) и (3) - это система двух уравнений с двумя неизвестными

( $\Gamma_{B_1}^K$  и  $\Gamma_{B_1}^{K_j}$ ), которая может быть разрешена, если  $\frac{t_A^0(K_iA)t_{K_j}^0}{t_A^0(K_jA)t_{K_i}^0} \neq 1$ . При наличии

экспериментальных данных ( $t^0, W_{K_iA}^0, b_{K_i-K_j}$ ) для набора электролитов  $K_iA$  в количестве  $n$  солей имеется  $(n+1)$  неизвестных сольватационных избытков. Количество уравнений, связывающих их, равно  $2n-1$  ( $n$  уравнений типа (3) и  $(n-1)$  типа (2)). Легко показать, что лишь  $(n+1)$  уравнений являются независимыми, поскольку существуют  $(n-2)$  уравнений вида:

$$W_{K_iA}^0(t_{K_p}^0 - t_{K_j}^0) + W_{K_pA}^0(t_{K_j}^0 - t_{K_i}^0) + W_{K_jA}^0(t_{K_i}^0 - t_{K_p}^0) = t_{K_p}^0 t_{K_i}^0 b_{i-p} + t_{K_i}^0 t_{K_j}^0 b_{j-i} + t_{K_j}^0 t_{K_p}^0 b_{p-j},$$

которые обеспечивают существование и единственность решения системы уравнений (2-3). Многочисленные физические методы, привлекаемые для изучения явлений избирательной сольватации, позволяют считать, что «возмущающее» действие иона локализуется, в основном, в первой координационной сфере и лишь в малой степени затрагивает вторую и третью сферы. Это положение может быть использовано для того, чтобы, на базе, только лишь, уравнения (2), установить какой компонент растворителя является предпочтительным для некоторых из ряда изозарядных частиц.

Принципиальные возможности такого подхода рассмотрены на примере бинарного растворителя А-В, в котором изозарядные ионы сорта  $K_1$  и  $K_2$  образуют с микрокомпонентом А набор комплексных частиц, находящихся в химическом равновесии с исходными веществами. Допустим, что эти взаимодействия вследствие малости концентрации А описываются законом действия масс и для компонента А в бинарном растворителе выполняется закон Генри. При этих наложенных условиях функция «сольватационный избыток» переходит в функцию «лигандное число»:

$$\left( \Gamma_{A}^{K_1} - \Gamma_{A}^{K_2} \right) = \left[ \frac{\left( b_{II}^{(1)} + \sum_{i=2}^n i b_{II}^{(1)} c_A^{i-1} \right)}{1 + \sum_{i=1}^n b_{II}^{(1)} c_A^i} - \frac{\left( b_{II}^{(2)} + \sum_{i=2}^n i b_{II}^{(2)} c_A^{i-1} \right)}{1 + \sum_{i=1}^n b_{II}^{(2)} c_A^i} \right] C_A \quad (4),$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  $b_{II}^{(1)}, b_{II}^{(2)}$  - общие константы образования комплексов  $K_1A, K_2A$ ;

*C* - молярная концентрация *A*.

Соотношения (4) дает возможность исследовать характер зависимости величин  $(\Gamma_{A(B)}^{K_1} - \Gamma_{A(B)}^{K_2})$ ,  $(\Gamma_{B(A)}^{K_2} - \Gamma_{B(A)}^{K_1})$  от концентрации микрокомпонента *A* бинарного растворителя (A-B). Так, на примере системы:  $A-NH_3$ ,  $B-H_2O$ ,  $K_1-H^+$ ,  $K_2-Ag^+$ , можно допустить, что  $NH_3$  есть тот компонент, который предпочтительно концентрируется в окрестности ионов  $H^+$  и  $Ag^+$ , причем соответствующие разности СИ малы (табл.1).

**Таблица 1**  
**Сольватационные избытки ионов  $H^+$  и  $Ag^+$  в системе  $NH_3 - H_2O$**

$C_{NH_3}$ (М)	$10^{-11}$	$10^{-10}$	$10^{-9}$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$
$(\Gamma_{NH_3}^{H^+} - \Gamma_{NH_3}^{Ag^+})$	0.01	0.09	0.50	0.90	1.00	0.60
$(\Gamma_{H_2O}^{Ag^+} - \Gamma_{H_2O}^{H^+})$	$6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^5$

В то же время большие значения  $(\Gamma_{H_2O}^{Ag^+} - \Gamma_{H_2O}^{H^+})$  указывают на то, что, по крайней мере, у иона водорода предпочтительным компонентом является  $NH_3$ , поскольку в противном случае водный избыток у иона серебра должен принимать абсурдно большие значения, не совместимые с представлением о локализации сольватационных явлений в первой и второй координационных сферах. Рассмотренный пример позволяет сделать важный вывод о том, что пределом разности СИ, определенных по макрокомпоненту, могут быть большие числа в том случае, если, по крайней мере, в окрестности одной из частиц концентрируется микрокомпонент бинарного растворителя. С учетом полученного результата дан анализ экспериментальных зависимостей разности СИ ионов щелочных металлов и водорода от состава водных растворов ацетона, 1,4-диоксана, изопропилового спирта, ацетамида, мочевины, D-глюкозы, соответственно. Установлено, что в водных растворах изопропилового спирта (до 0,07 м.д.), ацетамида (до 0,05 м.д.), мочевины (до 0,07 м.д.), D-глюкозы (до 0,063 м.д.), 1,4-диоксана (до 0,099 м.д.), соответственно, предпочтительно сольватирующим компонентом в сольватном окружении ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  является неводный компонент бинарного растворителя.

Однако, в областях составов водно-органического растворителя, содержащего неводный компонент более 0,05-0,099 мольных долей, в силу указанных выше причин, принципиально невозможно найти предпочтительно сольватирующий компонент растворителя даже для одного из ряда изозарядных ионов, используя лишь данные о нулевых коэффициентах активности электролитов в исследуемых водно-органических растворителях. В связи с этим, при использовании уравнений 2-3, было проведено совместное рассмотрение предельных значений транспортных и термодинамических характеристик водно-органических растворов электролитов, взятых в работе [2]. Результаты расчетов подтвердили вывод о том, что в предельно разбавленных по электролиту водных растворах метилового и изопропилового спиртов, 1,4-диоксана, ацетамида, D-глюкозы, мочевины соответственно, ионы

### О концепции сольватационного избытка в описании селективной сольватации

щелочных металлов, водорода, ферриция предпочтительно сольватированы органическим компонентом бинарного растворителя.

Заметим, что наличие неводного сольватационного избытка, на первый взгляд, должно приводить к большей стабилизации ионов в водно-органических растворителях по мере увеличения мольной доли органического компонента, понижающего диэлектрическую проницаемость бинарного растворителя. Однако, экспериментальные данные об «эффектах среды» электролитов в этих растворителях, напротив, указывают на высаливающее действие органического компонента. Этот результат обусловлен тем, что «эффект среды» данного электролита ( $\lg g_+^0 g_-^0$ ) связан не только с избирательностью сольватации ионов, но и с поляризующим действием иона на среду:

$$\lg y_+^0 y_-^0 = -\frac{1}{RT} \int_{a_w}^{a_{w-s}} \left( \Gamma_{W(S)}^{M^+} + \Gamma_{W(S)}^{X^-} \right) dm_w + \frac{\Delta \bar{G}_{\text{поляр}}}{RT} \quad (5),$$

где  $\lg y_+^0 y_-^0$  - «эффект среды» 1:1 электролита  $MX$ ;  $M^+ = H^+, Li^+, K^+, Na^+, Fe^{3+}$ ;  $X^- = Cl^-$ ;  $m_w$  - химический потенциал воды в заданном составе водно-органического растворителя ( $W-S$ ), где неводный компонент понижает диэлектрическую проницаемость бинарного растворителя;  $\Delta \bar{G}_{\text{поляр}}$  - функция, связанная с поляризацией среды и, одинаковая для всех 1:1 электролитов в данном составе бинарного растворителя.

Величины  $\Delta \bar{G}_{\text{поляр}} / RT$ , определенные по уравнению (5) для набора электролитов  $HCl, LiCl, NaCl, KCl, FeCl_3$ , соответственно, согласовывались между собой в каждом данном составе бинарного растворителя в пределах 10-15% относительной погрешности, что свидетельствует о локализации сольватационных явлений вблизи иона. Вместе с тем, неспецифическая составляющая «эффекта среды»  $-\Delta \bar{G}_{\text{поляр}} / RT$ , определяемая взаимодействиями, не отраженными в  $\Gamma_{S(W)}^{K_i}$  ионов, задает характер изменения нулевого коэффициента активности электролита от состава бинарного растворителя. Поэтому полученные положительные неводные сольватационные избытки ионов ( $\Gamma_{S(W)}^{K_i} > 0$ ) не противоречат тому факту, что с добавлением органического компонента (из числа, понижающих диэлектрическую проницаемость смеси по сравнению с чистой водой) нулевые коэффициенты активности 1:1 электролитов возрастают. Заметим, что величины  $\Delta \bar{G}_{\text{поляр}} / RT$  позволили оценить эффективный радиус ионов в рассматриваемых водно-органических растворах. Так, полагая, что в первом приближении значения  $\Delta \bar{G}_{\text{поляр}} / RT$  определяются уравнением Борна, то можно получить выражение:

$$\frac{\Delta \bar{G}_{\text{поляр}}}{RT} \approx \frac{\Delta \bar{G}_{\text{эл}}(\text{Борн})}{RT} = 281,1 \left[ \frac{1}{e^{n\epsilon}} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) - \frac{1}{e^\epsilon} \left( \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \right] \quad (6)$$

где  $\left( \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \equiv K^\epsilon$ ,  $\left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \equiv K^{n\epsilon}$  - сумма обратных радиусов катиона и аниона в воде с диэлектрической проницаемостью  $e^\epsilon$  и в смешанном растворителе с диэлектрической проницаемостью  $e^{n\epsilon}$ , соответственно.

Уравнение (6) легко преобразуется, если положить  $K^{нв} = K^e + \Delta K(N_{cn})$ , где  $\Delta K(N_{cn})$  - некоторая функция состава бинарного растворителя. Таким образом, справедливо:

$$\frac{\Delta \bar{G}_{поляр}}{RT} \approx \frac{\Delta \bar{G}_{эл(Борн)}}{RT} = 281,1 \left[ K^{нв} \left( \frac{1}{e^{нв}} - \frac{1}{e^e} \right) + \frac{\Delta K(N_{cn})}{e^{нв}} \right] \quad (7)$$

С помощью уравнения (7) и допущения о том, что в областях малых содержаний органического компонента (0-10 масс.%)  $K^e \gg \Delta K(N_{cn})$  первоначально было получено значение  $K^e$ , а затем соответствующие водно-органическим растворам величины  $\Delta K(N_{cn})$  и, следовательно,  $K^{нв}$ . В то же время для  $K^{нв}$  справедливо уравнение:

$$\bar{r}_z = 2 \frac{\bar{r}_a}{r_z K^{нв}} \approx 2 \left( \frac{1}{K^{нв}} \right) \quad (8), \text{ где } \bar{r}_a = (r_+ + r_-) / 2; \quad \bar{r}_z = (r_+ \cdot r_-)^{1/2}.$$

Величины  $\bar{r}_z$ , рассчитанные по уравнению (8), на примере водно-спиртовых растворов, обнаружили вполне разумные значения эффективных радиусов ионов. Обращает на себя внимание тот факт, что значения  $[-t_{Cl^-}^0(HCl)\Gamma_{H_2O}^{Cl^-}]$  в системе  $H_2O - i - C_3H_8O$  на порядок превышают величины коэффициентов сопряженного переноса  $W_{H_2O}^0(HCl) = \frac{E}{RT} (\partial E^0(HCl) / \partial \ln a_{H_2O})$ . Это обстоятельство позволило оценить составляющую числа переноса иона водорода по механизму гидродинамической миграции, при котором переносится равновесный сольватационный избыток иона водорода. Соответствующие величины  $t_{H^+}^0$  (миграционные) рассчитывались по уравнению:

$$t_{H^+}^0(\text{мизр}) = \frac{W_{H_2O}^0(HCl) + t_{Cl^-}^0(HCl)\Gamma_{H_2O}^{Cl^-}}{\Gamma_{H_2O}^{H^+}} \quad (9),$$

где  $t_{H^+}^0 = (1 - t_{Cl^-}^0)$  - брутто-число переноса иона водорода в системе  $H_2O - i - C_3H_8O - HCl$ .

Хотя  $t_{H^+}^0(\text{мизр})$  оказались небольшими по величине, однако, обнаружили тенденцию к повышению [2]. Это обстоятельство согласуется с тем фактом, что доля эстафетной проводимости уменьшается с увеличением содержания спирта [3]. Данный результат оказался справедливым и для водных растворов 1,4-диоксана, ацетона, D-глюкозы, соответственно.

Концепция сольватационного избытка может быть распространена не только на предельно разбавленные по электролиту растворы, но и системы в условиях постоянства температуры, давления и активности электролита ( $a_+ a_- = const$ ). В этом случае при признании инвариантности к знаку заряда в распределении ионной системы справедливо:

$$\left( \frac{d \ln y_K y_X}{d \ln a_A} \right)_{T, P, a_{\pm}} = -(\Gamma_{A(B)}^{K^+} + \Gamma_{A(B)}^{X^-}) \quad (10),$$

где  $y_K y_X$  - единые нулевые коэффициенты активности электролита  $KX$  в изоактивном (по электролиту) растворе  $KX-A-B$  ( $y_K y_X = y_K^0 y_X^0 y_X^0 y_X^0$ ).

**О концепции сольватационного избытка в описании селективной сольватации**

В дополнение к уравнению (10) независимо от того, рассматривается сильный электролит или слабый, выполняется условие:

$$\Gamma_{A(B)}^{K^+} = \Gamma_{A(B)}^{X^-} \quad (11)$$

Важно отметить, что при переходе к бесконечному разбавлению по электролиту ( $X_+ X_- \rightarrow 0$ ), в силу того, что дебаевская длина стремится к бесконечности и равенство (11) перестает быть справедливым, т.к. СИ данного иона перестает зависеть от природы противоиона. Очевидно, что значение производной в уравнении (10) в области высоких разбавлений (по электролиту) очень слабо зависит от концентрации электролита. Это существенно расширяет концентрационную область применения принципа комбинаторности для ионных составляющих, строго справедливого лишь при бесконечном разбавлении по электролиту. Исследования, проведенные в этом направлении, показали, что ионы щелочных металлов в изоактивных по электролиту водных растворах изопропилового спирта, 1,4-диоксана, ацетона, ацетамида, D-глюкозы, соответственно, предпочтительно сольватированы водой. Однако, в системах  $H_2O - CH_3C(O)NH_2 - HCl$ ,  $H_2O - CO(NH_2)_2 - HCl(LiCl)$  ионы водорода и лития (в мочеvine) предпочтительно сольватированы неводным компонентом бинарного растворителя [1].

Значения сольватационных избытков ионов, относящихся как к предельно разбавленным, так и изоактивным по электролиту водно-органическим растворам, проанализированы в рамках модели «перекрывания» Фридмана и Кришнана [4]. Согласно этой модели взаимодействия сольватированных ионов ведет к перекрыванию их сольватных оболочек и вытеснению части растворителя, соответствующего «объему перекрывания». В этом случае предполагается, что вытесненный растворитель (его часть, находящаяся по периферии сольвата) релаксирует к своему нормальному состоянию в объемной фазе. Поэтому можно считать, что компонент бинарного растворителя, непосредственно примыкающий к иону (в его первой координационной сфере), проявится как сольватационный избыток данного иона в изоактивных по электролиту водно-органических растворах. Вместе с тем, компонент бинарного растворителя, находящийся по периферии сольвата проявится как сольватационный избыток иона в предельно разбавленном по электролиту водно-органическом растворе. В соответствии с проведенными рассуждениями в табл. 2 показан характер распределения компонентов бинарного растворителя в сольватном окружении исследуемых ионов. Так, помещение иона в бинарный растворитель, как возмущающей частицы третьего сорта приводит к тому, что среднестатистическая мольная доля компонента А в сольватном окружении иона становится функцией расстояния от его центра, совмещенного с началом координат ( диаграмма а и б ). Если для данного иона реализуется распределение вида а), то компонент А является предпочтительно сольватирующим компонентом с положительным значением сольватационного избытка иона ( $\Gamma_A^K \neq 0$ ), поскольку содержание компонента А в первой координационной сфере иона  $[X_A(r)]$  больше, чем его содержание в чистом бинарном растворителе заданного состава  $[X_A(\infty)]$ . Указанному случаю отвечают системы: (вода–мочевина– $H^+(Li^+)$ ), (вода–ацетамид– $H^+$ ), (вода–ацетон– $Na^+$ ). Для подобных систем методы определения предпочтительно

сольватирующего компонента растворителя будут давать, по крайней мере, качественно совпадающие результаты, независимо от того, в какой мере в данном методе проявляются «возмущения», вызываемые присутствием иона в растворе. Заметим, что широко и успешно используемая при описании ионной сольватации концепция сольватоконплекса в этом случае не встречает принципиальных затруднений. Заметим также, что учет электростатической составляющей в поляризации растворителя, в рамках теории высаливания Дебая обосновывает кривую распределения именно вида а).

Таблица 2

**Распределение компонентов водно-органического растворителя  
в сольватационной сфере иона**

ион	компонент растворителя в первой координационной сфере иона	компонент растворителя по периферии сольвата	предпочтительно сольватирующий компонент растворителя
<b>вода-изопропиловый спирт</b>			
$H^+$	вода	изопропиловый спирт	изопропиловый спирт
$Na^+$	вода	изопропиловый спирт	изопропиловый спирт
<b>вода-1,4-диоксан</b>			
$H^+$	вода	1,4-диоксан	1,4-диоксан
$Li^+$	вода	1,4-диоксан	1,4-диоксан
$Na^+$	вода	1,4-диоксан	1,4-диоксан
$K^+$	вода	1,4-диоксан	1,4-диоксан
<b>вода-ацетон</b>			
$H^+$	вода	ацетон	ацетон
$Li^+$	вода	ацетон	ацетон
$Na^+$	вода	вода	вода
$K^+$	вода	ацетон	ацетон
<b>вода-ацетамид</b>			
$H^+$	ацетамид	ацетамид	ацетамид
$Li^+$	вода	ацетамид	ацетамид
$Na^+$	вода	ацетамид	ацетамид
$K^+$	вода	ацетамид	ацетамид
<b>вода-D-глюкоза</b>			
$H^+$	вода	D-глюкоза	D-глюкоза
$Li^+$	вода	D-глюкоза	D-глюкоза
$Na^+$	вода	D-глюкоза	D-глюкоза
$K^+$	вода	D-глюкоза	D-глюкоза
<b>вода-мочевина</b>			
$H^+$	мочевина	мочевина	мочевина
$Li^+$	мочевина	мочевина	мочевина

## О концепции сольватационного избытка в описании селективной сольватации

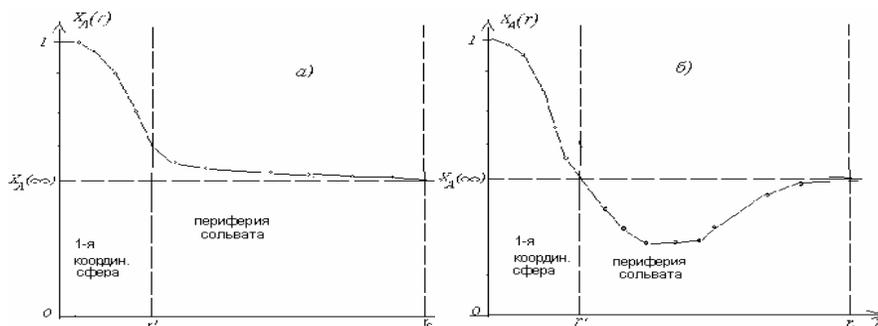


Диаграмма распределения компонента бинарного растворителя в сольватном окружении иона:  $r_c$  - радиус сольватации;  $X_A(r)$  - мольная доля компонента  $A$  бинарного растворителя  $A$ - $B$  как функция расстояния от центра иона;  $X_A(\infty)$  - мольная доля компонента  $A$  в областях растворителя  $A$ - $B$  данного состава, невозмущенных полем иона;  $r$  - расстояние.

Из табл. 2 также следует, что в сольватном окружении ионов щелочных металлов и водорода в водных растворах изопропилового спирта, 1,4-диоксана, ацетона (кроме  $\text{Na}^+$ ), ацетамида (кроме  $\text{H}^+$ ),  $D$ -глюкозы соответственно, реализуется немонотонный характер зависимости мольной доли компонента бинарного растворителя от расстояния (кривая распределения вида б). Для этих систем объем сферического слоя, где  $X_A(r) > X_A(\infty)$  больше объема

сферического слоя, где  $X_A(r) < X_A(\infty)$ , поскольку  $\left( \Gamma_B^K \equiv -\frac{X_B(\infty)}{X_A(\infty)} \Gamma_A^K \neq 0 \right)$ . В

этом случае, методы, в которых проявится состав первой координационной сферы, покажут компонент  $A$  (воду) как предпочтительно сольватирующий, в то время как методы, в которых проявляется полный сольватационный избыток, покажут, что предпочтительно сольватирующим компонентом является компонент  $B$  (неводный компонент). Об этом свидетельствуют, с одной стороны, тщательные спектроскопические исследования кислот, галогенидов щелочных металлов в водных растворах спиртов, 1,4-диоксана (Ковингтон, Мишустин), с другой стороны, исследования сопряженного транспорта ионов и растворителя, скорости изменения свободной энергии Гиббса переноса электролита, проведенные в этих же системах Грюнвальдом, Фикинсом, Халла. Очевидно, что применение концепции сольватоконплеса в обоих методах приведет к противоречивым результатам. Интересно отметить, что вероятность реализации случая б) такова, что значение СИ иона, удовлетворяющее условию  $\Gamma_A^K > 0$ , должно сильно зависеть от значения мольной доли компонента  $A$  в чистом бинарном растворителе ( $X_A(\infty)$ ). При  $X_A(\infty) \rightarrow 1$  роль ядра сольвата, обогащенного компонентом  $A$ , в определении знака  $\Gamma_A^K$  уменьшается по сравнению с периферийной частью сольвата. В то же время его роль сильно возрастает при  $X_A(\infty) \rightarrow 0$ . В силу этого должен осуществляться переход для случая б) к неравенству  $\Gamma_A^K < 0$ . Данные табл. 2 вполне подтверждают этот тезис.

Таким образом, исследование эффектов избирательности сольватации ионов в предельно разбавленных и изоактивных по электролиту бинарных растворителях позволяет считать, что структура сольватов иона водорода, катионов щелочных металлов в водных растворах изопропилового спирта, 1,4-диоксана, ацетона (кроме  $\text{Na}^+$ ), ацетамида (кроме  $\text{H}^+$ ), D-глюкозы, соответственно, является двухслойной, состоящей из водного ядра и периферии, обогащенной органическим компонентом водно-органического растворителя.

Корректность выводов о структуре сольвата ионов в предельно разбавленных по электролиту растворах в рамках представления о «сольватационном избытке» сводится к корректности утверждения о локализации сольватационных явлений вблизи иона и выполнимости принципа сохранения сольватационного равновесия (по частицам растворителя) при движении заряженной частицы через область слабо неоднородного растворителя. Заметим, что выше приводились аргументы, подтверждающие обоснованность этих предположений. Вместе с тем, в дополнении к ним, приведем следующие: если указанные допущения выполняются, то следует ожидать возможным квазиравновесный процесс электромиграции сольвата иона в соответствии с законом Стокса, причем через области локальных неоднородностей бинарного растворителя, обогащенных тем компонентом бинарного растворителя, который находится в сольватационном избытке для данного иона. В этом случае, согласно представлениям Эйринга о вязком течении и электропроводности растворов и определения сольватационного избытка следует ожидать взаимосвязи активационных параметров электромиграции иона и вязкого течения растворителя с энергетической характеристикой избирательности сольватации ионов:

$$\left( E_h - E_{U_{K^+}}^0 \right) = \text{const} + RT \ln \Gamma_{A(B)}^{K^+} \quad (12)$$

На примере иона калия показано, что соотношение (12) в пределах погрешности опыта выполняется. Полученный результат свидетельствует о корректности указанных выше принципов и правомерности их применения для оценки индивидуальных СИ ионов. Вместе с тем, соотношения (3) и (12) позволяют сделать важный вывод о том, что в слабонеоднородных водно-органических растворах электролитов, введенная Пендиным функция «сольватационный избыток», может быть связана не только с предельным коэффициентом сопряженного переноса ионов и неэлектролита, но и с предельными значениями подвижности ( коэффициентом диффузии) заряженных частиц [1].

Описание эффектов избирательности сольватации ионов в водно-органических растворителях является ключевым при рассмотрении их реакционной способности в жидких растворах и имеет ряд самостоятельных аспектов прикладного характера. В частности, рассмотрим проблему оценки концентрационного предела устойчивости, растворенных в большом объеме воды биологически активных комплексных соединений, синтезированных методом растворимости из концентрированных по электролиту водно-органических растворов. Так, сопоставимость выводов о строении сольватной оболочки ионов по данным их сольватационных избытков в разбавленных по электролиту водно-органических растворах и составов комплексных соединений, выделенных в донную фазу из концентрированных по электролиту этих же растворов, позволяют внести ясность в поставленный выше вопрос. Действительно, из

## О концепции сольватационного избытка в описании селективной сольватации

данных табл. 2 и в комментариях к ним, на примере хлоридов щелочных металлов в водных растворах мочевины, следует, что при взаимодействии сольватных оболочек ионов в изоактивных по электролиту растворах в первой координационной сфере заряженных частиц концентрируются молекулы мочевины. Поэтому при дальнейшем увеличении концентрации электролита, вплоть до насыщенных растворов, можно ожидать выделение соединений хлоридов щелочных металлов с карбамидом, что подтверждается «пионерскими» работами Сулайманкулова К.С. по соединениям карбамида с неорганическими солями [5]. Вместе с тем, по данным о сольватационных избытках, сольватация ионов щелочных металлов, аниона хлора в разбавленных по электролиту водных растворах ацетамида носит двухслойный характер- водное ядро и ацетамид по периферии сольвата. Поэтому с увеличением концентрации электролита в этих растворах не следует ожидать выделение соединений хлоридов щелочных металлов с ацетамидом, что подтверждается обширными исследованиями Иманакунува Б.И. по взаимодействию ацетамида с неорганическими солями в их концентрированных растворах [6]. Эти примеры свидетельствуют, что данные о СИ ионов в водно-органических растворителях позволяют дать оценку концентрационного предела существования комплексных соединений, синтезированных методом растворимости.

Другая, но весьма важная область практического применения характеристики избирательности сольватации ионов – сольватационного избытка связана с проблемой оценки содержательности редокс-функций кислотности в водно-органических растворах неорганических кислот, определенных с помощью стандартной ферроцен-феррициениевой системы сравнения. Так, в [1] было показано, что величины инструментальной  $pH^*$ , редокс-функций кислотности  $R(\Pi)$  и  $R(H)$  (типа Плескова и Гаммета) в силу их различий в каждом данном составе бинарного растворителя не дают однозначного представления об истинной pH раствора, как функции абсолютной активности протона и меры кислотности по Бренстеду. Решение проблемы в рамках представления о сольватационном избытке сводится к возможности оценки выражений в скобках правой стороны равенства приведенных ниже уравнений:

$$pH = R(\Pi) - \left[ \left( - \int_{a_w}^{a_{w-s}} \Gamma_{w(s)}^{Fec^+} d \lg a_w \right) + \frac{\Delta G_{\text{поляр.}}}{RT} \right] \quad (13)$$

$$pH = R(H) - \left[ \left( - \int_{a_w}^{a_{w-s}} (\Gamma_{w(s)}^{Fec^+} - \Gamma_{w(s)}^{Fec}) d \lg a_w \right) + \frac{\Delta G_{\text{поляр.}}}{RT} \right] \quad (14),$$

где  $pH$  – термодинамическая  $pH$  раствора;  $R(\Pi)$  – редокс-функция кислотности, изоструктурная функции кислотности Плескова;  $R(H)$  – редокс-функция кислотности, изоструктурная функции кислотности Гаммета;  $\Delta G_{\text{поляр.}}$  – функция, связанная с поляризацией среды;  $a_w$  – активность воды в чистой воде;  $a_{w-s}$  – активность воды в водно-органическом растворителе данного состава.

Проведенные оценки показали ожидаемую зависимость редокс-функций кислотности типа Плескова и Гаммета от характера избирательности сольватации окисленной и восстановленной форм ферроцен-феррициениевой системы сравнения, поскольку суммарный вклад в  $R(\Pi)$  и  $R(H)$  специфической и несольватационной составляющих «эффекта среды» является достаточно заметным.

Вместе с тем следует отметить, что суммарная поправка на взаимодействие системы сравнения со средой (выражения в скобках правой стороны равенств уравнений (13) и (14)) в водных растворах изопропилового спирта, 1,4-диоксана, ацетона, соответственно, по абсолютной величине меньше в уравнении (13), чем в уравнении (14). Это обстоятельство позволяет считать, что в указанных бинарных растворителях редокс-функция кислотности типа Плескова в большей степени, чем редокс-функция кислотности типа Гаммета отражает реальную кислотность среды. Эти же соображения свидетельствуют о том, что в водных растворах мочевины, напротив, более предпочтительной является редокс-функция кислотности типа Гаммета, как мера абсолютной активности протона. Заметим, что в водных растворах ацетамида и D-глюкозы, несмотря на антибатный характер влияния неводного компонента на диэлектрическую проницаемость смеси, суммарная поправка на взаимодействие системы сравнения со средой в обоих уравнениях соизмерима, что затрудняет выбор наиболее приемлемой редокс-функции кислотности, из числа рассмотренных выше.

Представлял интерес сопоставить, рассчитанные по уравнениям (13) и (14), средние значения  $pH_{(испр)}$  исследуемых водно-органических растворов хлорной кислоты с данными инструментальной  $pH$  тех же растворов, определенных методом ЭДС при использовании pH-метрических стеклянных электродов. Проведенные оценки [1] показали, что для всех исследуемых систем (за исключением водного раствора D-глюкозы) инструментальная  $pH$  в пределах  $\pm 0,3$  совпадает с  $pH_{(испр)}$  растворов, рассчитанных по уравнениям (13), (14), учитывающих поправку на взаимодействие системы сравнения со средой. Полученный результат указывает на правомерность определения кислотности в разбавленных по электролиту водно-органических растворах кислот pH-метрическим методом на основе стандартов pH, разработанных для водных растворов [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. КАРАБАЕВ С.О., ПЕНДИН А.А. **Эффекты избирательной сольватации ионов и неэлектролитов в бинарных растворителях.** - КГНУ. - Б: 2001. - 12
2. КАРАБАЕВ С.О., ДЕСЯТНИЧЕНКО Л.Н., ГАЙНУЛЛИНА И.П., ПЕНДИН А.А. **Транспортные и термодинамические характеристики водно-органических растворов электролитов.** – КГНУ.- Б: 2001. – 180с.
3. ЭРДЕЙ-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. - М.: Мир, 1976.-595 с.
4. ДЖОУНС М. **Биохимическая термодинамика.** – М.: Мир, 1982. – 426 с.
5. СУЛАЙМАНКУЛОВ К.С. **Соединения карбамида с неорганическими солями.** - Фрунзе: Илим, 1971. - 223 с.
6. ИМАНАКУНОВ Б.И. **Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями.** - Фрунзе: Илим, 1976. - 157 с.
7. БЕЙТС Р. **Определение pH.** – Л.: Химия, 1972. – 247с.