



УДК 532

© 2009

Академік НАН України Л. А. Булавін, М. П. Маломуж,  
К. М. Панкратов

## Вплив домішок електроліту на характер теплового руху молекул води

*Викладаються результати дослідження колективної складової коефіцієнта самодифузії молекул води та часу осілого життя залежно від концентрації електроліту. Розглядаються випадки розведених, концентрованих та розчинів з проміжковою концентрацією електроліту.*

Дослідження квазіпружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів у водних розчинах електролітів є джерелом важливої інформації про зміни характеру теплового руху молекул води під впливом домішкових іонів, а також про особливості їх взаємодії з сіткою водневих зв'язків.

У даній роботі викладаються результати дослідження таких важливих характеристик теплового руху молекул води в розчинах електролітів, як колективна складова коефіцієнта самодифузії та час осілого життя молекул. Частково ця проблема вже вирішувалася в роботах [1–3]. Зауважимо, що для досягнення поставленої мети необхідно використовувати експериментальні значення напівширини “дифузійного” піку некогерентного розсіювання повільних нейтронів виключно в області застосування дифузійного наближення ( $|\vec{k}| < 1 \text{ \AA}^{-1}$ ). У відповідності з цим слід проаналізувати зміну локальної структури води та її сітки водневих зв'язків під впливом одно- та багатозарядних іонів, оскільки уявлення про структуру, використані в роботах [4–6], фактично можуть бути виправданими тільки для розбавлених розчинів.

Є всі підстави вважати, що тепловий рух молекул води в розчинах електролітів, як і у чистій воді поблизу температури її кристалізації, має квазікристалічний характер [4–6]. Інакше кажучи, кожна молекула води протягом часу осілого життя коливається біля деякого тимчасового положення рівноваги, а потім за значно більш короткий проміжок часу переходить до іншого тимчасового положення рівноваги. Слід враховувати, що в розчинах електролітів тимчасові положення рівноваги можуть знаходитися або в об'ємній фазі води, де вплив іонів не відчувається, або в гідратних оболонках іонів. Нехай їм відповідають часи осілого життя  $\tau_0^{(W)}$  та  $\tau_0^{(h)}$ , значення яких повинні істотно залежати від концентрації іонів та їх зарядів.

Переміщення молекул води в розчині електроліту в інше положення рівноваги має більш складний характер, ніж у чистій воді. Дійсно, молекула води, що знаходиться в гідратній оболонці іонів, може зміститися в інше положення в тій же гідратній оболонці, а може зміститися в об'ємну фазу води або гідратну оболонку сусіднього іона. Аналогічно, молекула з об'ємної фази води після переміщення може залишатися в ній або знаходитися в гідратних оболонках іонів. Внаслідок цього картина некогерентного розсіювання теплових нейтронів, розвинена в [7–9], потребує суттєвої модернізації. Зазначимо разом з тим, що в граничних випадках малих та великих концентрацій електроліту виникають умови для адекватного застосування уявлень, розвинених в [7–9].

**Диференціальний переріз розсіювання повільних нейтронів.** Нехай  $z_w$  і  $z_h$  позначають числа молекул води, що припадають на один іон та попадають в його гідратну оболонку відповідно. Якщо  $z_h \ll z_w$ , то розчин, природно, вважаємо розведеним. Якщо ця нерівність істотно послаблюється ( $z_h \leq z_w$ ), то слід говорити про концентровані розчини електролітів. Якщо покласти  $z_h \approx (4 \div 5)$ , то розчини, в яких мольна концентрація електроліту  $c$  не перевищує 1 моль/л, можуть розглядатися як слабкоконцентровані, в той час як розчини, для яких  $c > 5$  моль/л, повинні бути віднесені до концентрованих розчинів.

В розведених розчинах розсіювання теплових нейтронів відбувається переважно на молекулах об'ємної фази води, тому відповідний дифузійний пік їх некогерентного розсіювання нейтронів аналогічний піку розсіювання нейтронів на воді:

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{inc}} = \frac{b_{\text{inc}}^2 k}{\pi \hbar k_0} \left[ \frac{\gamma_D}{\omega^2 + \gamma_D^2} + o\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right) \right]. \quad (1)$$

Тут  $\sigma$  — переріз розсіювання;  $d\Omega$  — елемент тілесного кута, в якому відбувається розсіювання нейтронів;  $d\varepsilon$  — зміна енергії нейтрона в одиничному акті розсіювання;  $\vec{k}_0$  — хвильовий вектор нейтрона до моменту зіткнення;  $\vec{k}$  — хвильовий вектор нейтрона після зіткнення;  $b_{\text{inc}}$  — амплітуда некогерентного розсіювання. Напівширина дифузійного піку в воді описується формулою:

$$\gamma_D \approx D_s \vec{k}^2 - \tau_0^{(w)} D_1^2 \vec{k}^4 + \tau_0^{(w)2} D_1^3 \vec{k}^6 + \dots, \quad (2)$$

одержаною в [7] на основі теорії Сінгві–Шоландера–Оскотського [10, 11]. В ній:  $D_s$  — коефіцієнт самодифузії молекул води в її об'ємній фазі,  $D_1$  — одностинкова складова коефіцієнта самодифузії молекул води, що отримана відніманням від  $D_s$  його колективної складової  $D_0$ :  $D_1 = D_s - D_0$ .

У концентрованих розчинах електролітів структура дифузійного піку (1) і загальний вигляд його напівширини залишаються незмінними, однак, оскільки молекули води за таких концентрацій перебувають переважно в гідратних оболонках іонів,  $\tau_0^{(w)}$  в (2) повинно бути змінено на  $\tau_0^{(h)}$ :

$$\gamma_D \approx D_s \vec{k}^2 - \tau_0^{(h)} D_1^2 \vec{k}^4 + \tau_0^{(h)2} D_1^3 \vec{k}^6 + \dots. \quad (3)$$

Відзначимо, що за проміжних концентрацій формули (2) та (3) стають неадекватними. Однак в загальному випадку для визначення напівширини піку  $\gamma_D$  можна звернутися до формули

$$\gamma_D = D_1 \vec{k}^2 + (D_s - D_1) g_0(kr_*) \vec{k}^2 - P \vec{k}^4, \quad (4)$$

яка отримана нами в [8] на основі кумулянтного розкладу проміжної функції розсіювання повільних нейтронів. Тут  $D_1$  — одночастинкова складова коефіцієнта самодифузії;  $g_0(kr_*)$  — функція, яка описує просторову дисперсію колективної складової коефіцієнта самодифузії

$$g_0(kr_*) = \int_{kr_*}^{\infty} \frac{du}{u^2} \left( \cos u - \frac{\sin u}{u} \right)^2;$$

$P$  — параметр нелінійності, який віддзеркалює прояв кумулянта четвертого порядку [2]. За температур, які перевищують температуру кристалізації, цей параметр дорівнює:  $r_c^2/120$ , де  $r_c$  — радіус кореляції флуктуації густини в рідині.

**Визначення основних параметрів теплового руху молекул.** Значення повного коефіцієнта самодифузії  $D_s = D^{(1)} + D_0$ , його одночастинкової складової  $D^{(1)}$  та часу осілого життя  $\tau_0$  можна одержати шляхом обробки експериментальних даних за формулами (2) та (3). В області застосування уявлень про квазікристалічний характер теплового руху значення  $D_s$  та  $D_0 = D_s - D_1$ , що визначаються за допомогою (2) і (4), повинні бути узгодженими.

В табл. 1 наведені значення повного коефіцієнта самодифузії  $D_s$  молекул води, його колективної складової  $D_0$  та часу осілого життя  $\tau_0^{(w)}$  при  $T = 293$  К. Для порівняння в двох останніх колонках наведено значення  $D_0$  і  $\tau_0^{(w)}$ , які отримані без урахування меж застосування дифузійного наближення. Для води при тій самій температурі маємо:

$$D_s = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \quad D_0 = 0,17 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \quad \tau_0 = 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ с}.$$

Як бачимо, значення часів осілого життя молекул води в розведених розчинах електролітів дещо вищі, ніж у чистій воді. Звідси випливає, що невеличкі кількості домішок електролітів сприяють деякому розширенню температурного інтервалу, в якому тепловий рух молекул води має кристалоподібний характер. Разом з тим, близькість значень  $\tau_0^{(w)}$  і  $\tau_0$  свідчить про те, що тільки незначна частина молекул води знаходиться в гідратних оболонках іонів. Цей висновок підкріплюється також незначними змінами повного коефіцієнта самодифузії.

В табл. 2 зібрані значення тих же параметрів за різних температур для концентрованих розчинів електролітів, коли майже всі молекули води знаходяться в гідратних оболонках іонів. Для порівняння наведемо значення коефіцієнта самодифузії  $D_s^{(w)}$  чистої води за температур 274 К, 298 К, 323 К, 348 К:  $D_s^{(w)} = (1,3; 2,2; 5,4; 7,3) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ .

Аналіз табл. 2 показує, що:

1) коефіцієнти самодифузії молекул води в розчинах електролітів при всіх розглянутих температурах є меншими за їх значення  $D_s^{(w)}$  у чистій воді. Різниця між  $D_s$  і  $D_s^{(w)}$  зростає

Таблиця 1. Значення параметрів, які характеризують дифузію молекул води, в розведених розчинах електролітів при  $T = 293$  К

Електроліт	$r_k, \text{ \AA}$	$z_w$	$D_s \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_0 \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$\tau_0^{(w)} \cdot 10^{12}, \text{ с}$	$D_0 \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с} [2]$	$\tau_0^{(w)} \cdot 10^{12}, \text{ с} [2]$
NaCl	0,98	27,8	2	0,45	0,7	0,27	1,9
		13,9	1,75	0,43	0,9	0,31	2
LiCl	0,78	55,6	2,15	0,95	0,8	0,36	
		27,8	1,95	0,85	1,2	0,65	
CsCl	1,65	27,8	2,35	0,25	0,7	0,23	1,2

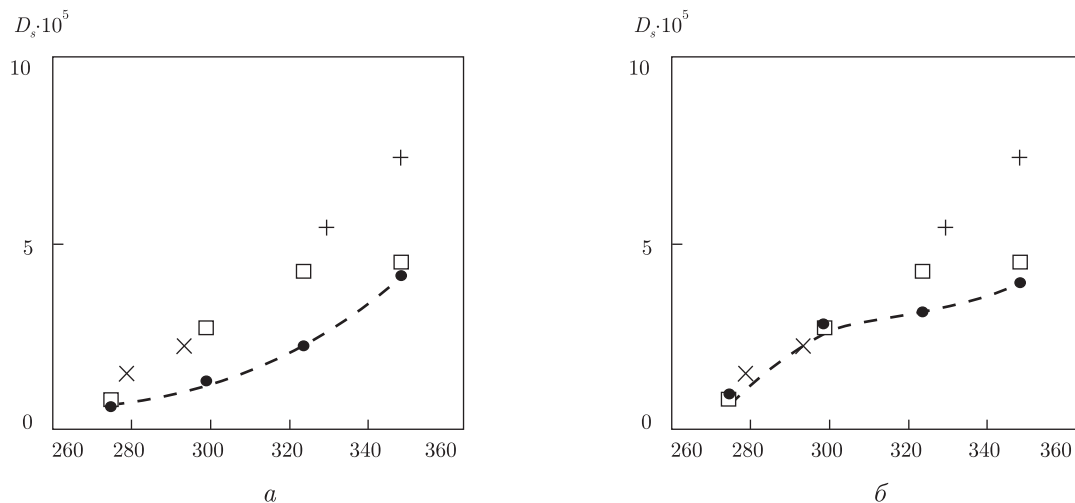


Рис. 1. Температурні залежності (штрихові лінії) коефіцієнта самодифузії  $D_s$  молекул води водних розчинів хлоридів літію (а) і цезію (б) при  $z_w = 6,05$  (квадратики — значення  $D_s^{(w)}$  згідно з [4], хрестики (×) — згідно з [12], плюси (+) — згідно з [13])

із підвищенням температури. Поблизу температури  $T_H$ , яка є верхньою межею існування кристалоподібних станів води, як видно з рис. 1, у всіх досліджених розчинах відбувається зміна характеру температурної залежності коефіцієнта самодифузії води;

2) колективні складові  $D_0$  коефіцієнта самодифузії молекул води демонструють суттєво інший характер поведінки. Попри всі відмінності, саме при температурі  $T_H$  спостерігається найбільш радикальна зміна характеру їх температурної залежності. Цей факт є надзвичай-

Таблиця 2. Значення параметрів, які описують самодифузію молекул води в концентрованих розчинах однозарядних електролітів

Розчин	$r_k, \text{Å}$	$z_w$	$T, \text{K}$	$D_s \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	$D_0^{(w)} \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	$D_0 \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	$\tau_0^{(w)} \cdot 10^{11}, \text{c}$	$\tau_0 \cdot 10^{11}, \text{c}$	$\tau_0^{(B)} \cdot 10^{11}, \text{c}$	Джерело
LiCl	0,78	6,05	348	4,6	1,2	1,05		0,6		[1]
LiCl		6,05	323	2,5	0,7	0,5	0,02	0,8		[1]
LiCl		6,05	298	1,9	0,18	0,37	0,05	2		[1]
LiCl		5,56	298	1,05	0,18	0,90	0,05			[2]
LiCl		6,05	274	0,8	0,07	0,15	0,2	2,3		[1]
NaCl	0,98	6,05	348	4,6	1,2	1,5		1		[1]
NaCl		6,05	323	2,7	0,7	0,75	0,02	1,2		[1]
NaCl		6,05	298	1,9	0,18	0,35	0,05	1,6		[1]
NaCl		6,05	274	0,9	0,07	0,15	0,2	1,8		[1]
KCl	1,33	6,05	348	4,3	1,2	1,1		0,6		[1]
KCl		6,05	323	3,4	0,7	0,8	0,02	0,7		[1]
KCl		6,05	298	2,4	0,18	0,3	0,05	0,8		[1]
KCl		6,05	274	1	0,07	0,1	0,2	0,9		[1]
CsCl	1,65	6,05	348	4,05	1,2	0,8		0,5		[1]
CsCl		6,05	323	3,4	0,7	0,65	0,02	0,6		[1]
CsCl		6,05	298	2,7	0,18	0,3	0,05	0,9		[1]
CsCl		5,56	298	3,1	0,18	0,3	0,05	0,02		[2]
CsCl		3,48	298	2,8	0,18	0,45	0,05	0,08	0,13	[2]
CsCl		6,05	274	1,2	0,07	0,1	0,2	1,1		[1]

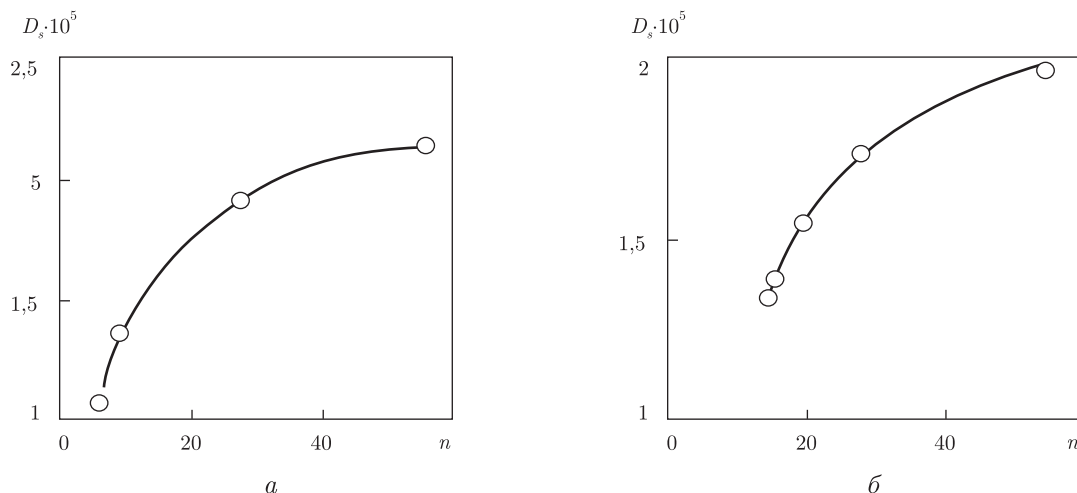


Рис. 2. Залежності коефіцієнта самодифузії молекул води від числа молекул води  $z_w$ , які припадають на один іон: *a* — LiCl; *б* — NaCl

но важливим, оскільки властивості сіток водневих зв'язків у чистій воді та концентрованих розчинах електролітів істотно відрізняються. Тому поведінку  $D_0$  можна зрозуміти тільки в припущенні, що в обох випадках вона визначається локальними властивостями сітки водневих зв'язків;

3) значення часу осілого життя молекул значно зменшуються із зростанням температури, але набагато повільніше, ніж у чистій воді. Так, якщо  $\tau_0^{(w)}(273 \text{ K}) \sim 10\tau_0^{(w)}(350 \text{ K})$ , то у всіх досліджених електролітах  $\tau_0(273 \text{ K}) \sim (2 \div 3)\tau_0(350 \text{ K})$ . Відзначимо, що значення  $\tau_0$  перевищують  $\tau_0^{(w)}$  при температурі кристалізації чистої води приблизно у 5–10 разів, а при  $T \sim 350 \text{ K}$  — у 30–40 разів.

В табл. 3 зібрані експериментальні значення параметрів [2], що характеризують дифузію молекул води у водних розчинах електролітів. На їх основі, а також на основі наведених вище значень  $D_s$  на рис. 2 зображено концентраційні залежності коефіцієнта самодифузії молекул води.

Як бачимо, значення  $D_s$  у хлоридах натрію і літію зменшуються зі зростанням концентрації електроліту. В розчині хлориду цезію спостерігається протилежний характер залежності  $D_s$  від концентрації, а саме:  $D_s$  слабо зменшується із зростанням концентрації.

Таку ж поведінку демонструють і їх колективні складові, хоча температурна залежність є слабкою. Так, величина  $D_0$  в розчині хлориду натрію залишається в межах  $(0,4 \div 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Слід відзначити, що певна характерна залежність основних параметрів теплового руху молекул води  $D_s$ ,  $D_c$  і  $\tau_0$  від радіуса катіонів не спостерігається.

Таблиця 3. Значення параметрів при  $T = 293 \text{ K}$  та проміжних концентраціях розчинів електролітів

Електроліт	$r_k, \text{ \AA}$	$z_w$	$D_s \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_0 \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$\tau_0^{(w)} \cdot 10^{12}, \text{ с}$	$D_0 \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с} [5]$	$\tau_0^{(w)} \cdot 10^{12}, \text{ с} [5]$
NaCl	0,98	9,27	1,55	0,4	1,4	0,34	2,4
		6,95	1,36	0,46	1,6	0,35	2,8
LiCl	0,78	9,27	1,4	0,95	1,5	0,98	
CsCl	1,65	9,27	2,6	0,2	0,3	0,18	1,25

Для інтерпретації одержаних результатів розглянемо відношення коефіцієнтів самодифузії молекул води в чистій воді та в розчині хлориду натрію при концентрації 1 моль/л. З табл. 1 випливає, що при температурі  $T = 293$  К

$$\frac{D_s^{(el)}}{D_s^{(w)}} = 0,91.$$

Аналіз існуючих експериментальних даних [14] свідчить, що відношення зворотних значень зсувних в'язкостей води та водного розчину хлориду натрію при концентрації 1 моль/л та температурі  $T = 293$  К дорівнює

$$\frac{\eta^{(w)}}{\eta^{(el)}} = 0,93,$$

що за величиною майже збігається з попереднім відношенням. Оскільки із міркувань розмірності випливає, що температурна залежність коефіцієнта самодифузії визначається співвідношенням  $D_s \sim T/\eta r_p$  ( $r_p$  — ефективний радіус молекул води), то ми повинні зробити висновок, що значення  $r_p$  в розбавлених розчинах вода — хлорид натрію майже не відрізняється від значення ефективного радіуса молекули води у чистій воді.

*Автор М. П. Маломуж дякує ДФФД (грант Ф 25.2/111) за фінансову підтримку роботи.*

1. Safford G. J., Leung P. S., Naumann A. W., Schaffer P. C. Investigation of Low-Frequency Motions of H<sub>2</sub>O Molecules in Ionic Solutions By Neutron Inelastic Scattering // J. Chem. Phys. – 1969. – **50**. – P. 4444–4467.
2. Булавін Л. А., Вербінська Г. М., Комарова Л. О., Кротенко В. В. Вплив заряду та концентрації розчинених іонів на процеси самодифузії води у водних розчинах електролітів. Нейтронні дослідження // Укр. фіз. журн. – 2005. – **50**. – С. 939–946.
3. Булавін Л. А., Василькевич А. А., Дорош А. К. Самодиффузия воды в водных растворах одно-однозарядных электролитов // Там же. – 1986. – **31**. – С. 1703–1707.
4. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – Москва: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
6. Родникова М. Н. Микродинамика гидратации // Метод молекулярной динамики в физ. химии. – Москва: Наука, 1996. – С. 235–257.
7. Булавін Л. А., Маломуж Н. П., Панкратов К. Н. Характер теплового движения молекул воды согласно экспериментальным данным по квазиупругому некогерентному рассеянию медленных нейтронов // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. 52–59.
8. Булавін Л. А., Маломуж М. П., Панкратов К. М. Колективні внески до коефіцієнта самодифузії згідно з експериментальними даними з некогерентного розсіювання повільних нейтронів // Доп. НАН України. – 2005. – № 3. – С. 71–76.
9. Bulavin L. A., Lokotosh T. V., Malomuzh N. P. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids // J. Mol. Liq. (Survey). – 2007. – **137**. – P. 1–24.
10. Singvi K. S., Sjolander A. Diffusive motions in water and cold neutron scattering // Phys. Rev. – 1960. – **119**. – P. 863–871.
11. Оскотский В. С. К теории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости // Физика твердого тела. – 1963. – **5**. – P. 1082–1085.
12. Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.-H., Dianoux J. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures // Phys. Rev. – 1985. – **A31**. – P. 1913. – 1917.
13. Blaukenhagen P. Intermolecular vibrations and diffusion in water investigated by scattering of cold neutrons // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 891–903.

14. *Таблицы физических величин / Справочник под ред. акад. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1006 с.*

*Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Одеський національний університет  
ім. І. І. Мечникова*

*Надійшло до редакції 10.03.2009*

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, N. P. Malomuzh,  
K. N. Pankratov**

### **Influence of an electrolyte admixture on character of the thermal motion of water molecules**

*The character of the thermal motion in water-electrolyte solutions is studied. Using the experimental data for the half-width of the diffusion peak in incoherent neutron scattering, we determine the self-diffusion coefficient  $D_s$  of water molecules, its collective part  $D_c$ , and the residence time  $\tau_0$  for molecules. It is shown that the temperature dependences of  $D_s$  and  $D_c$  essentially are changed near the characteristic temperature  $T_H \sim (310 \div 315)K$  which separates the ranges of the crystal-like thermal motion ( $T < T_H$ ) and argon-like one ( $T > T_H$ ).*