## 球形氢键模型预测电解质溶液中的离子水合数

林联君<sup>1,2</sup>,房春晖<sup>1</sup>,房 艳<sup>1</sup>,秦绪锋<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;2. 中国科学院研究生院,北京 100039)

#### 摘 要:建立了以球形氢键模型为基础的离子一水键长和配位水分子数之间的关系式,并利用该式对20种 金属离子的水合数进行了预测,预测结果令人满意。

关键词:球形氢键模型;离子一水键长;配位水分子数;离子水合数;电解溶液

**中图分类号**:0645.176 **文献标识码**:A **文章编号**:1008-858X(2006)03-0043-06

目前在溶液结构研究中取得的结构参数主 要是离子一水键长、离子的配位水分子数等。 虽报道的实验数据已为数不少,但是还存在很 多基本的问题,如两参数与哪些因素有关,如何 从理论计算上获得;两者之间有什么关系,如何 将两者关联起来。概括的讲,在溶液结构研究 中存在的主要问题,是对数据缺乏规律性探索。

Hitoshi Ohtaki 等在文献<sup>[1]</sup>中提出离子一水 键长(核间距)近似等于水分子大小的一半(140 pm)与该离子半径之和,即 r = R + 140(pm)。 根据这个规则获得的核间距与文献值比较,吻 合很好,证明该规则是可靠的,初步解决了核间 距的问题。另一个重要微观结构参数一配位水 分子数 n 是多少呢? Jayendran C·Rasaiah 和 R·M·Lynden<sup>--</sup>Bell 在文献<sup>[2]</sup>提出水合数即溶质 离子的配位数通过体积或离子<sup>--</sup>氧的分布函数  $q_{ip}(r)$ 的积分获得,其关系如下式:

 $n = \rho_W \int_0^{Rh} g_{io}(r) 4\pi r^2 dr$ 

其中 n 是水合数,  $\rho_w$  是溶剂水的数密度, Rh 是  $g_{io}$  (r)的第一个最小值。Jayendran C·Rasaiah和 R·M·Lynden<sup>—</sup>Bell 研究发现水合 数随溶质离子半径的增大而增大。

在上述理论的基础上,我们研究发现这两 者与溶液的宏观性质——体积有关,准确的讲 是与溶质离子的极限偏摩尔体积有关,这点与 Jayendran C·Rasaiah 和 R·M·Lynden<sup>—</sup>Bell 不同。 通过引入溶质的极限偏摩尔体积  $\nabla^0$  和比较成 熟的氢键理论,我们建立了一个球形氢键模型, 给出了离子<sup>—</sup>水键长  $r_{M-o}$ 和配位水分子数 n的简单关系式;并利用该关系式计算了 20 种阳 离子的水合数,与文献值很吻合,证明球形氢键 模型能很好地描述文献数据的规律性,并且证 实了 Hitoshi Ohtaki 提出的规则。

# 离子一水键长和配位水分子数 关系模型和公式的提出

#### 1.1 关于氢键的基本假设

氢键的键能虽然不大,但对物质性质的影响却很大<sup>[3]</sup>,而性质又取决于结构,所以氢键对于水的结构以及溶液结构起着决定性作用。要研究溶液结构,建立离子一水键长 *r<sub>M</sub>-o*和配位水分子数 *n* 的关系式,应给出氢键以下基本假设条件:

①水的体积由氢键堆积而成(水的结构如图1所示);

②根据<sup>[4-6]</sup>氢键中的氢原子一般是二配位

**收稿日期**;2005-12-14;**修回日期**;2006-03-06 (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w 基金项目:国家自然科学基金资助课题(20373083).

作者简介:林联君(1972一),女,在读硕士,主要从事溶液结构研究.

的,但在有的氢键中氢原子是三配位或四配位, 结合氢原子的 1 s 轨道的球形形状,我们假设 氢键成球形,半径为其键长 276 pm 的一半,即 138 pm,则纯水的摩尔体积 V<sub>H2</sub>0为:

$$V_{\rm H_2O}(\rm cm^3) = 2 \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{4}{3} \pi \times 138^3 \times 10^{-30} = 13.26(\rm cm^3)$$
(1)

③假设一个阳离子只取代水中一个氢原 子,如图<sup>2</sup>所示,与两分子水中的氧原子形成与 氢键相似的化学键,因为该键与氢键键长的不 一致性从而导致溶质进入水之后引起水体积的 变化,其变化量与溶质的极限偏摩尔体积相当。 若新键键长小于氢键,则 ∇<sup>0</sup>小于零,反之则大 于零;



图 1 水的结构 Fig.1 The structure of water



**图**<sup>2</sup> 水合阳离子 Fig.<sup>2</sup> Hydrated cation

④电解质溶入水之后,仅引起与之配位的 水分子体积的变化,且仅引起半数与之配位水 分子体积的变化(一个阳离子只取代水中一个 氢原子)。假设新键的半径为核间距,所以溶液 的体积,

$$=6.02\times10^{23}\times\frac{4}{3}\pi\times_{r_{M}=0}{}^{3}\times10^{-30}$$
 (2)

其中 n 为中心离子的配位数,即水合数; r<sub>M</sub>-o为中心阳离子与水中氧原子之间的原子 核间距。

## 1.2 离子一水键长和配位水分子数关系的数 学模型

在以上几个基本假设的前提下,(2)/(1) 得:

$$r_{M-0}(\text{pm}) = 138 \times \sqrt[3]{(6.63 n + \nabla^0)/6.63}$$
 (3)  
 $\nabla^0$  单位为 cm<sup>3</sup>,若令 L (n) =

 $\sqrt[3]{(6.63 n + \nabla^0)/6.63}$ , 则

$$L(n) = r_{M-0}/138$$
 (4)  
式(4)即为离子一水键长和配位水分子数关系

## 2 结果与讨论

的数学模型。

为了检验该公式的精确程度,用该公式对 阳离子的水合数进行了计算,并将计算结果与 文献值比较。

## 2.1 IA 和 IIA 主族计算结果与文献值的比较

Koneshan et al.<sup>[7]</sup>研究发现第一主族水合 数随着离子势的降低而增加,增加次序为:Li<sup>+</sup> <Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup><Rb<sup>+</sup><Cs<sup>+</sup>。对于同一主族元素 离子,电荷相等,水合数主要取决于离子半径, 与半径成正比,这与我们的计算结果十分吻合 (表 1 和图 3),而且 IIA 主族也呈现出同样的规 律性(图 4)。

2.1.1 Li<sup>+</sup>水合数

从表 1 可看出, 锂离子水合数在 3~7 之 间, 与计算机模拟结果相似(n=4~6), 我们的 计算值为 3.6。虽然计算值在文献报道范围之 内, 但从图 3 中可看出, 配位数似乎应接近 4 (不是以前报道过的 6<sup>[8]</sup>), 较我们的计算值大; 在计算机模拟、从头计算<sup>[9]</sup>和半经验性理论经 常报道的水合数是 4。

的体积: (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w  $V_{solution}(\text{cm}^3) = \frac{n}{2} V_{H_20} + \nabla^0$ 从表 1 可看出, 钠离子水合数在 4~8 之

间。R·N·Barnett 和 Uzi Landman 的非局部假设

势能和局部自旋密度函数理论(nonlocal pseudopotentials and local-spin-density functional theory)<sup>[10]</sup>表明钠离子的水合数在 1~8 之间,我们 的计算值是 5.2,位于 5 和 6 之间。Rempe 模拟 研究表明钠离子的平均水合数是 4.6,不是  $6^{[8]}$ ;从头计算分子动态模拟研究认为钠离子的 平均水合数是 4.6,最可能的是  $5^{[11]}$ ; Mauricio Carrillo-Tripp<sup>[12]</sup>进行的蒙特卡罗模拟研究发现 钠离子的水合数是 5 或 6; NaOH 结构从头计算 研究表明钠离子是 5 配位的<sup>[13]</sup>; Zhu, S<sup>-</sup>B.和 G·W·Robinson 研究工作表明钠的水合数在 4~ 6 之间<sup>[14]</sup>。

2.1.3 K<sup>+</sup>水合数

表1表明钾离子的水合数在2.2~8之间, 我们的计算值是6.4。Mauricio Carrillo-Tripp等 认为钾离子水合数分布在5~10之间<sup>[12]</sup>;新结 构研究认为钾离子水合层的水分子数是8; Rempe模拟研究证实水合数应小于8<sup>[11]</sup>;Toby W·Allen等模拟研究发现钾离子水合数是7,与 我们的计算结果接近<sup>[15]</sup>。

2.1.4 Rb<sup>+</sup>水合数

因为铷元素强烈的荧光辐射,不能用衍射方 法进行研究,所以铷离子没有可靠的衍射数 据<sup>[1]</sup>,因而铷离子的报道文献很少。Jayendran C·Rasaiah 等<sup>[2]</sup>计算机模拟研究认为铷离子的水 合数可能是 8,但我们的计算结果是 6.9,接近 7。 2.1.5 Cs<sup>+</sup>水合数

与铷相比, 铯元素的研究稍多一点。衍射 方法认为铯离子的水合数是 6 或 8; 而计算机 模拟研究认为水合数应在  $5.3 \sim 8.2^{[1]}$ ; Jayendran C·Rasaiah<sup>[2]</sup>认为铯离子的水合数是 8, 这 与我们的计算结果很吻合(7.8), 如表 1 所示。 2.1.6 Be<sup>2+</sup>水合数

衍射方法和计算机模拟方法都对铍离子做 了大量的研究,而且研究结果基本一致,认为铍 离子的水合数是 4<sup>[16]</sup>。这从图 4 也能看出,似乎 水合数应该较我们的计算结果是 3.8 大一点。

2.1.7 Mg<sup>2+</sup>水合数

从图 4 可看出似乎应有一个较我们的计算 值(6.5)小的一个水合数,文献<sup>[17]</sup>认为镁离子 的水合数应在 5.7~6.2 之间。第一水合层和 第二水合层能量边界计算表明镁离子有一个 6 配位八面体结构<sup>[18]</sup>;分子动态模拟和核磁共 振<sup>[1]</sup>研究表明镁离子是一个六配位结构,这与 Malatesta and Zamboni<sup>[19]</sup>估算的数值以及散射研 究<sup>[20]</sup>结果一致。

2.1.8 Ca<sup>2+</sup>水合数

关于钙离子水合数研究的成果是很理想的,基本上都等于 8<sup>[21-22,25-27]</sup>,与我们的计算值 7.9 很接近,但早期的研究一般认为在 6~10 之间<sup>[23-24]</sup>。

#### 表1 IA 和 IIA 主族金属离子水和数的计算结果和文献值的比较

Table $1$	Computed hydration	numbers of the group l	A elements and	the group IIA	elements in aqueous	electrolytes solutions
-----------	--------------------	------------------------	----------------	---------------	---------------------	------------------------

ion	n-Scope	n	d-scope	R + 140	Vconv
$\mathrm{Li}^+$	3.3~6	3.6	$190 \sim 228$	208	-0.88
$\mathrm{Na}^+$	$4 \sim 8$	5.2	$240 \sim 250$	237	-1.21
$\mathbf{K}^+$	2.2~8	6.4	$260 \sim 295$	273	9.02
${ m Rb}^+$		6.9		287	14.07
$\mathrm{Cs}^+$	6,8	7.8	$295 \sim 321$	307	21.34
${ m Be}^{2+}$	4	3.8	167	175	-12
$Mg^{2+}$	$6 \sim 8$	6.5	$200 \sim 215$	206	-21.17
$\tilde{Ca}^{2+}$	$6 \sim 10$	7.9	$233 \sim 249$	239	-17.85
$\mathbf{Sr}^{2+}$	7.9~15	8.8	$260 \sim 265$	252	-18.16
$\mathbf{Ba}^{2+}$	9.5	9.7	290	274	-12.47

注:1.第二列为文献所测的该阳离子的配位数范围;2.第三列为用我们的公式计算的水合数;3.第四列为文献 中所测的金属离子与水中氧原子核之间的距离。前位为pm:在第五列为用我们的公式计算的水合数;3.第四列为文献 中所测的金属离子与水中氧原子核之间的距离。前位为pm:在第五列为内titushigOntakis提出的核间距,患位为pm;5 ttp://w 第六列为文献中提出的根据晶体估算的可能的原子核离子的极限偏摩尔体积,单位 cm<sup>3</sup>;6.Rb<sup>+</sup>文献中没做,是我 们根据公式(3)估算的;8.表中所引用的数据全部来自文献<sup>[6]</sup>.



	<b>表</b> 2	IIB, IIIA	和 VIIA	、族金属	<b></b> 离离-	子水合数	的计算	:公式	<u>.</u>
Table 2	The	equations o	f metal	ions of	IIB -	qroup, IIIA	group	and	VIIAqrou

族数	公式
IIB	$r_{M-O}(pm) = 142 \times \sqrt[3]{(6.63n + \nabla^0)/13.26}$
IIIA	$r_{M-O}(pm) = 138 \times \sqrt[3]{(6.63n + \nabla^0)/13.26}$
VIIA	$r_{M-o}(\mathrm{pm}) = 156 \times \sqrt[3]{(6.63 \mathrm{n} + \nabla^0)/6.63}$

#### 表 3 IIB, IIIA和 VIIA 族金属离子水和数的计算结果和文献值的比较

 Table 3
 Comparision between calculated hydration numbers of metal ions and the numerical values

in the literature of IIB group, IIIA group and IIA group

ion	n-Scope	n	d-scope	R + 140	Vconv
$Zn^{2+}$	5.3~6.6	5.05	$208 \sim 215$	214	-21.6
$\mathrm{Gd}^{2+}$	6	6.16	$228.9 \sim 231$	237	-20
$Hq^{2+}$	6,7	6.91	$233 \sim 241$	250	-19.3
$Al^{3+}$	6	5.83	$187 \sim 190$	191	-42.2
${ m Ga}^{3+}$		6.18		202	-40.41
In(3+)	6	6.04	215	221	-25.6
$\mathbf{F}^{-}$	4.5~6	5.53	$262 \sim 292$	273	-1.16
$\mathrm{Cl}^-$	$1.2 \sim 8.9$	6.02	$308 \sim 365$	321	17.83
$\mathrm{Br}^-$	2.9~8	6.31	$312 \sim 385$	336	24.4
I <sup></sup>	4.2~9.6	6.83	$354 \sim 370$	360	36.22

注:**Ga<sup>3+</sup>未见文献报道;第二列为文献值;第三列为计算值**.

## 2.1.9 Sr<sup>2+</sup>水合数

Harris D J<sup>[28]</sup>等研究了锶的水合结构,他 们获得的结果是水合数是7.5,小于文献值和 我们的计算值8.8,如表1所示。这个结果是 (C)1994-2021 China Academic Journal 不可靠的,因为锶的离子半径大于钙的离子半 径,所以锶的水合数应大于钙的水合数<sup>[1]</sup>。 **R**·Camimiti<sup>[29]</sup>等用衍射方法研究了 SrCl<sub>2</sub> 水溶 液认为锶的水合数是 8;分子动态模拟研究获 得的水合数较大,是  $9.8^{[30]}$ ;反常 X一射线衍 射法表明锶的水合数在  $8 \sim 9$  之间,与我们计 tronic Publishing House. All rights reserved. http://w 算的 8.8 - 3 2.1.10 Ba<sup>2+</sup>水合数

散射工作<sup>[1]</sup>估算的钡离子水合数是 9.5, 与核磁共振(9.7)以及我们的计算值(9.7)接 近,如表1所示。

综上所述, IA 和 IIA 主族离子的计算值与 文献值吻合很好, 式(4)能很好地描述文献数据 的规律性, 计算精度高。

#### 2.2 IIB, IIIA 和 VIIA 族金属离子水合数

对于溶液内部作用力复杂的 IIB, IIIA 和 VIIA 族金属离子水合数,公式(4)中常数项做 相应修改,就可以提高计算精度(如表 2 和表 3 所示)。

## 3 结 论

本文在球形氢键模型假设的基础上,提出 了离子一水键长和配位水分子数的关系式,从 而可以简便地估算出溶液结构的基本参数—— 离子水合数。离子一水键长采用 Hitoshi Ohtaki 等提出的规则,即:离子一水键长(核间距)近似 等于水分子大小的一半(140 pm)与该离子半径 之和。关系式对五族 20 种金属离子水合数的 计算证明了该关系式的合理性和普适性。

#### 参考文献:

- Hitoshi Ohtaki, Tamás Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions[J]. Chem. Rev., 1993, 93.
- [2] Jayendran C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell. Computer simulation studies of the structure of ions and non-polar solute in water [M]. Lond:Phil. Trans. R. Soc. 2001. A 359.
- [3] 周公度,段连运.结构化学基础[M].北京:北京化学出 版社,2002.
- [4] 周公度 · 氢的新键型[J] · 大学化学, 1999, 14(4) ·
- [5] K. H. Tytko, J. Mehmke, Kurad, D. Bond length valence relationships[J]. Structure and bonding, 1999, 93.
- [6] G. A Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding [M]. New York: Oxford University Press, 1997.
- [7] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, S. H. Lee. Solvation structure dynamics and ion mobility in aqueous solutions at 25°C [J]. J. Phys. Chem., 1998, B102.
- [8] Eliabeth K. Wilson. Gearing up for Genomics' protein avalanche T11980iepe///Technologica2000.678/mic\_lournal

- $tions[J] \cdot J \cdot Chem \cdot / Rev \cdot Can \cdot Chim \cdot , 2002, 80.$
- [10] R. N. Barnett, Uzi Landman. Hydration of sodium in water clusters[J]. Phys. Rev. Lett. 1993, 70.
- [11] SB Rempe, L R Pratt. The hydration number of Na<sup>+</sup> in liquid water[J]. Fluid Phase Equil, 2001, 183.
- [12] Mauricio Carrillo-Tripp. Humberto Saint Martin, Iván Ortega-Blake. A comparative study of the hydration of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> with refined polarizable model potentials[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 118(15).
- [13] James R. Rustad, Andrew R. Felmy, Kevin M. Rosso, Eric J. Bylaska. Ab initio investigation of the structures of NaOH hydrates and their Na<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> coordination polyhedra [J]. American Mineralogist, 2003, 88.
- [14] Zhu, S-B., G. W. Robinson. Molecular-Dynamics Computer Simulation of an Aqueous NaCl Solution: Structure [J]. J. Chem. Phys. 1992, 97.
- [15] Toby W. Allen, Serdar Kuyucak, Shi---Ho Chung, Molecular dynamics study of the kcsa potassium channel [J]. Biophysical Journal. 1999, 77.
- [16] Mo Yirong, Gao Jiali, Sigrid D. Peyerimhoff. Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block —localized wave function approach [J]. J. Phys.Chem., 2000, 112.
- [17] Mauro Magini, Giovanni Licheri, Giorgio Paschina, Giorgio Piccaluga, Gabriella Pinna, X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and complex formation [M]. Florida: CRC Press, 1988.
- [18] Maria Pavlov, Per E. M. Siegbahn, Magnus Sandstrolm. Hydration of Beryllium. Magnesium. Calcium. and Zinc Ions Using Density Functional Theory [J]. J. Phys. Chem., 1998, A 102.
- [19] F. Malatesta, R. Zamboni. Activity and Osmotic Coefficients from the Emf of Liquid Membrane Cells. VI-ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, and SrSO<sub>4</sub> in water at <sup>25</sup> [J]. C J.Solution Chem., 1997, 26.
- [20] Richard Buchner, Ting Chen, Glenn Hefter, Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO<sub>4</sub>(aq)[J]. J. Phys. Chem., 2004, B 108.
- [21] F. Jalilehvand, D. Spåingberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, M.Sandstrom, Hydration of the Calcium Ion, An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Molecular Dynamics Simulation Study [J].J. Am. Chem. Soc., 2001, 123.
- [22] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M Lynden-Bell, S. H Lee-Solvent Structure. Dynamics and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25<sup>°</sup>C [J]. J. Phys. Chem., 1998, B102, 419.
- [23] A. Kaufman Katz, J. P. Glusker, S. A. Beebe, C. W Bock.

avalanche[1] % in avalanche[1] % in a state of the second second

[9] Abdul Wahab, Sekh Mahiuddin Can. Isentropic compressibility and viscosity of aqueous and methanolic lithium chloride soluum, Magnesium, and Zinc [J]. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118.

- [24] D. Spångberg, K. Hermansson, P. Lindqvist-Reis, F. Jalilehvand, Sandström M., I Persson. Model Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectra from Molecular Dynamics Data for Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> Aqueous Solutions [J]. J. Phys. Chem., 2000, B 104.
- [25] Mor M. Naor, Keith Van Nostrand, Christoph Dellago. Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the calcium ion in liquid water[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369.
- [26] John L. Fulton, Steve M. Heald, Yaspal S. Badyal, J. M. Simonson-Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of Ca[superscript 2+] in Aqueous Solution. I. The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES [J]. J. Phys. Chem., 2003, A107.
- [27] F. Jalilehvand, D. Sp
  <sup>ă</sup>ngberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, M.Sandstro"m. Hydration of the calcium

Ion. an EXAFS, large-angle X-ray scattering. and molecular dynamics simulation study [J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123.

- [28] DJ Harris, JP Brodholt, DM Sherman. Strontium hydration in hydrothermal solutions: ab initio molecular dynamics simulations[J]. Journal of Physical Chemistry, 2003, B107.
- [29] R. Caminiti, A. Musinu, G. Paschina, G. Pinna, X-ray diffraction study of aqueous SrCI<sub>2</sub> solutions [J]. J. Appl. Cryst., 1982, 15.
- [30] E. Spohr, G. Pálinkás, K. Heinzinger, P. Bopp, M.M Probst. A molecular dynamics study of an aqueous SrCI<sub>2</sub> solution[J] . J. Phys. Chem., 1988, 92.
- [31] S.Ramos, G.W.Neilson, A. C. Barnes, M. J. Capitan. Anomalous x-ray diffraction studies of Sr^ $\{2+\}$  hydration in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 118.

## Equation for Predicting Hydration Number of Ions in Aqueous Electrolytes by the Spherical Hydrogen Bond Model

LIN Lian-jun<sup>1,2</sup>, FANG Chun-hui<sup>1</sup>, FANG Yan<sup>1</sup>, QIN Xu-feng<sup>1,2</sup>

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
 2. Graduate school of Chinese Academy of sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The equation between hydration number and ion¬water bond length of ions for aqueous electrolytes based on the spheircal hydrogen bond model was proposed. By using this equation, the hydration number of 20 ions are predicted. The accuracy of the prediction indicated that the Model is satisfactory.

Key words Sperical hydrogen bond model; Ion-water bond length; Ionic hydration number; Aqueous electrolyte