

球形氢键模型预测电解质溶液中的离子水合数

林联君^{1,2}, 房春晖¹, 房艳¹, 秦绪锋^{1,2}

(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-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-水键长; 配位水分子数; 离子水合数; 电解溶液

中图分类号: O645.176

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-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^[1]中提出离子-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 $r = R + 140(\text{pm})$ 。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-配位水分子数 n 是多少呢? Jayendran C. Rasaiah 和 R. M. Lynden-Bell 在文献^[2]提出水合数即溶质离子的配位数通过体积或离子-氧的分布函数 $g_{io}(r)$ 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, ρ_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-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-Bell 不同。通过引入溶质的极限偏摩尔体积 V^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-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。

1 离子-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^[3], 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-水键长 r_{M-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^[4-6]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

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-), 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 $1s$ 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 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 为:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{cm}^3) = 2 \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{4}{3} \pi \times 138^3 \times 10^{-30} = 13.26(\text{cm}^3) \quad (1)$$

③假设一个阳离子只取代水中一个氢原子,如图 2 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 V^0 小于零,反之则大于零;

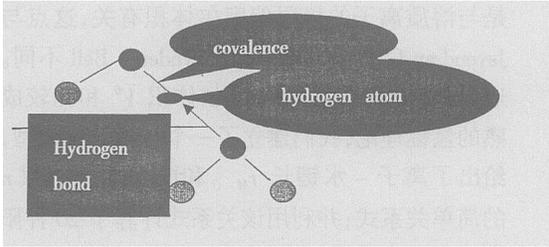


图 1 水的结构

Fig.1 The structure of water

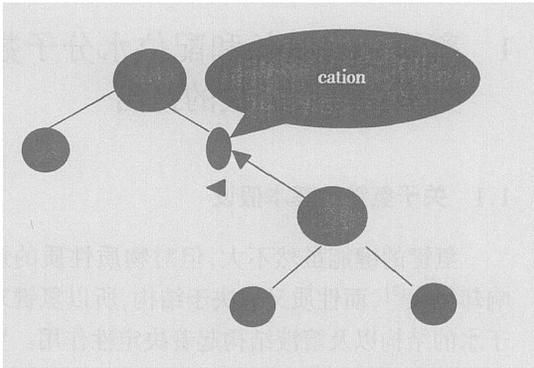


图 2 水合阳离子

Fig.2 Hydrated cation

④电解质溶于水之后,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:

$$V_{\text{solution}}(\text{cm}^3) = \frac{n}{2} V_{\text{H}_2\text{O}} + V^0$$

$$= 6.02 \times 10^{23} \times \frac{4}{3} \pi \times r_{M-O}^3 \times 10^{-30} \quad (2)$$

其中 n 为中心离子的配位数,即水合数; r_{M-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-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:

$$r_{M-O}(\text{pm}) = 138 \times \sqrt[3]{(6.63n + V^0)/6.63} \quad (3)$$

V^0 单位为 cm^3 ,若令 $L(n) = \sqrt[3]{(6.63n + V^0)/6.63}$,则

$$L(n) = r_{M-O}/138 \quad (4)$$

式(4)即为离子-水键长和配位水分子数关系的数学模型。

2 结果与讨论

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.^[7] 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: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 。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^+ 水合数

从表 1 可看出,锂离子水合数在 $3 \sim 7$ 之间,与计算机模拟结果相似($n = 4 \sim 6$),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 $6^{[8]}$),较我们的计算值大;在计算机模拟、从头计算^[9]和半经验性理论经常报道的水合数是 4 。

2.1.2 Na^+ 水合数

从表 1 可看出,钠离子水合数在 $4 \sim 8$ 之间。 $R \cdot N \cdot \text{Barnett}$ 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)^[10]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^[12]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^[13];Zhu, S-B.和G.W.Robinson研究工作表明钠的水合数在4~6之间^[14]。

2.1.3 K⁺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^[12];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^[11];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^[15]。

2.1.4 Rb⁺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^[1],因而铷离子的报道文献很少。Jayendran C.Rasaiah等^[2]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⁺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5.3~8.2^[1];Jayendran C.Rasaiah^[2]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 Be²⁺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^[16]。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 Mg²⁺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^[17]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^[18];分子动态模拟和核磁共振^[1]研究表明镁离子是一个六配位结构,这与Malatesta and Zamboni^[19]估算的数值以及散射研究^[20]结果一致。

2.1.8 Ca²⁺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^[21-22,25-27],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^[23-24]。

表1 IA和IIA主族金属离子水合数的计算结果和文献值的比较

Table 1 Computed hydration numbers of the group IA elements and the group IIA elements in aqueous electrolytes solutions

ion	n-Scope	n	d-scope	R+140	Vconv
Li ⁺	3.3~6	3.6	190~228	208	-0.88
Na ⁺	4~8	5.2	240~250	237	-1.21
K ⁺	2.2~8	6.4	260~295	273	9.02
Rb ⁺		6.9		287	14.07
Cs ⁺	6,8	7.8	295~321	307	21.34
Be ²⁺	4	3.8	167	175	-12
Mg ²⁺	6~8	6.5	200~215	206	-21.17
Ca ²⁺	6~10	7.9	233~249	239	-17.85
Sr ²⁺	7.9~15	8.8	260~265	252	-18.16
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,单位为pm;4.第五列为Hitoshi,Ohtaki提出的核间距,单位为pm;5.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cm³;6.Rb⁺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^[6]。

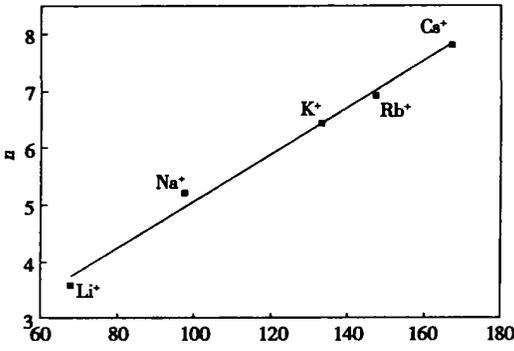


图 3 第一主族离子半径与水合数的关系

Fig.3 Relation between ionic radii of IA group elements and hydration numbers

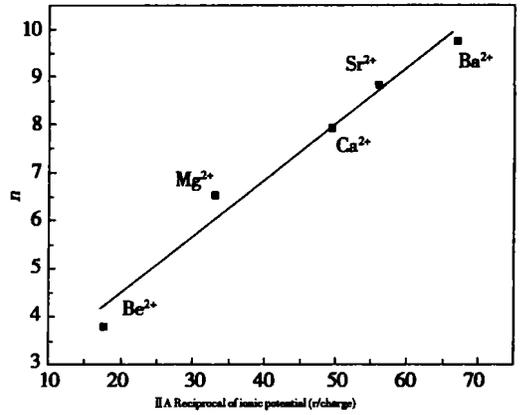


图 4 第二主族元素离子半径与水合数的关系

Fig.4 Relation between ionic radii of IIA group elements and hydration numbers

表 2 IIB、IIIA 和 VIIA 族金属离子水合数的计算公式

Table 2 The equations of metal ions of IIB group, IIIA group and VIIA group

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

表 3 IIB、IIIA 和 VIIA 族金属离子水合数的计算结果和文献值的比较

Table 3 Comparison 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	208~215	214	-21.6
Gd ²⁺	6	6.16	228.9~231	237	-20
Hg ²⁺	6, 7	6.91	233~241	250	-19.3
Al ³⁺	6	5.83	187~190	191	-42.2
Ga ³⁺		6.18		202	-40.41
In(3+)	6	6.04	215	221	-25.6
F ⁻	4.5~6	5.53	262~292	273	-1.16
Cl ⁻	1.2~8.9	6.02	308~365	321	17.83
Br ⁻	2.9~8	6.31	312~385	336	24.4
I ⁻	4.2~9.6	6.83	354~370	360	36.22

注:Ga³⁺ 未见文献报道;第二列为文献值;第三列为计算值。

2.1.9 Sr²⁺ 水合数

Harris D J^[28] 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^[1]。

R·Caminiti^[29] 等用衍射方法研究了 SrCl₂ 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-射线衍射法表明锶的水合数在 8~9 之间, 与我们计算的 8.8 一致^[31]。

- [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^{2+} and Al^{3+} 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^{2+} in Aqueous Solution. I. The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES [J]. J. Phys. Chem., 2003, A107.
- [27] F. Jalilehvand, D. Spångberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, M. Sandström. 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 SrCl_2 solutions [J]. J. Appl. Cryst., 1982, 15.
- [30] E. Spohr, G. Pálfi, K. Heinzinger, P. Bopp, M. M. Probst. A molecular dynamics study of an aqueous SrCl_2 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^{1,2}, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, QIN Xu-feng^{1,2}

(1. 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 spherical 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: Spherical hydrogen bond model; Ion-water bond length; Ionic hydration number; Aqueous electrolyte