

## ОСОБЛИВОСТІ РУХУ КАТІОНІВ І АНІОНІВ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> І.В. ЖИГАНЮК,<sup>2</sup> М.П. МАЛОМУЖ,<sup>2</sup>  
К.М. ПАНКРАТОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
(Просп. Акад. Глушкова, 2/1, Київ 03127; e-mail: bulavin@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup>Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026)

<sup>3</sup>Одеський національний політехнічний університет  
(Просп. Шевченка, 1, Одеса 65044)

УДК 532  
© 2011

Досліджено фізичну природу рухливості іонів і молекул води у розбавлених водних розчинах електролітів, коли на один іон припадає не більше п'ятнадцяти молекул води. Показано, що поведінка коефіцієнтів рухливості молекул води і іонів, а також коефіцієнтів самодифузії молекул води вирішальним чином визначається радіусами їх твердих оболонок, а не впливом сітки водневих зв'язків у системі. Встановлено, що вплив гідратаційних ефектів на значення густини системи і коефіцієнтів самодифузії молекул води не перевищує кількох відсотків. На основі мікроскопічних уявлень показано, що відмінна поведінка катіона  $K^+$  та аніона  $F^-$ , що мають однакові жорсткі радіуси, добре узгоджується з особливостями міжмолекулярної взаємодії, яка описується узагальненим потенціалом Стілінджера–Девіда [1, 2].

### 1. Вступ

На сьогодні накопичено великий обсяг інформації про тепловий рух молекул води і іонів у водних розчинах електролітів (див. [3–13]). Наразі йдеться про експериментальні дослідження кінетичних та електрофізичних властивостей електролітів. Певним чином особливості руху молекул води і іонів позначаються також на термодинамічних властивостях рідин та рідинних систем [14]. Все більшої ваги набуває дослідження структури та характеру теплового руху молекул в електролітах за допомогою квазіпружного розсіювання повільних нейтронів [5–10] та методів молекулярної динаміки [11–13].

Існує і значна кількість ґрунтовних теоретичних робіт [15, 16], присвячених опису властивостей електролітів. Основні зусилля в них зосереджено на адекватному врахуванні ефектів гідратації і коректного відображення ролі водневих зв'язків. Проте, багато питань, зовні зовсім простих, залишаються практично не розв'язаними. Типовим прикладом тут

можуть слугувати особливості прояву гідратаційних ефектів залежно від радіуса іонів і знака їх зарядів.

Проілюструємо цю обставину на прикладі, який стосується залежності поведінки коефіцієнтів самодифузії молекул води від розмірів катіонів та аніонів. Відповідні значення коефіцієнтів самодифузії  $D_s^{(w)}$  молекул води в кількох розбавлених розчинах електролітів при температурі  $T = 296$  К наведено в табл. 1. В ній розглядається залежність  $D_s^{(w)}$  від розміру аніона. Концентрація розчину в таблиці задається числом  $z_w$  молекул води, що припадає на один іон (значення  $z_w$  вказується в дужках поряд з хімічною формулою електроліту, наприклад,  $NaCl(15,9)$ ). Мінімальному значенню  $z_w = 15$ , таким чином, відповідає концентрація електроліту в 3,3 мольні відсотки. За такої концентрації електроліту взаємним впливом катіонів та аніонів із задовільною точністю можна знехтувати. До таблиці слід також додати значення коефіцієнта самодифузії молекул води в розчині  $CsI(17,4)$ :  $D_s^{(w)} = 2,71 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/сек.

Зауважимо, що значення коефіцієнта самодифузії молекул у воді при тій самій температурі  $T = 296$  К згідно з [17, 18] дорівнює

$$D_s^{(w)} = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (1)$$

**Т а б л и ц я 1.** Значення коефіцієнта самодифузії молекул води в водних розчинах однозарядних електролітів згідно з [5]

			LiBr(30)	LiI(24, 8)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /сек			2,3	2,18
		NaCl(15, 9)	NaBr(16, 5)	NaI(16, 1)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /сек		2,14	2,26	2,38
	KF(15)	KCl(16, 1)	KBr(16, 1)	KI(16, 4)
$D_s^{(w)} \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /сек	1,99	2,44	2,68	2,8

Число водневих зв'язків, утворених однією молекулою у воді при тій самій температурі, наближено дорівнює  $n_H \approx 2,5$  [19–22]. При цьому середня відстань між молекулами води є близькою до довжини водневого зв'язку  $l_H \approx 2,8$  Å. Порівняння (1) зі значеннями коефіцієнтів самодифузії у табл. 1 приводить до висновку, що значення коефіцієнтів самодифузії молекул води навіть у розбавлених розчинах електролітів суттєво залежать від комбінацій катіонів та аніонів.

У цій роботі проаналізовано залежність коефіцієнтів рухливості молекул води від розмірів катіонів і аніонів у тісному зв'язку з поведінкою густини розчинів. Тим самим, ми намагатимемось зробити певні висновки відносно ролі гідратаційних ефектів у розчинах електролітів. Крім того, для виявлення природи ефектів асиметрії у взаємодії аніонів і катіонів з молекулами води залучаються мікроскопічні уявлення про їх характер взаємодії. Цей аспект проблеми вирішується на основі узагальненого потенціалу міжчастинкової взаємодії, запропонованого в роботах [1, 2, 23].

## 2. Залежність коефіцієнтів самодифузії і рухливості молекул води, а також коефіцієнтів рухливості іонів від їх розмірів

З метою аналізу наведених у табл. 1 результатів розглянемо кореляції коефіцієнтів самодифузії молекул води в розчинах електролітів з радіусами розчинених іонів. Останні не є однозначно визначеними величинами, а суттєво залежать від методу їх визначення. У зв'язку з цим розглянемо радіуси іонів: 1) визначені з кристалографічних уявлень; 2) підібраними таким способом, аби сприяти коректному відтворенню динаміки молекул у розчинах електролітів методами комп'ютерного моделювання і 3) оціненими згідно з значеннями поляризованості іонів. Крім того, для повноти картини розглянемо радіуси іонів, що визначені з гідродинамічних міркувань. Відповідні результати наведено в табл. 2.

**Т а б л и ц я 2.** Жорсткі (верхні три рядки) та стоєвські радіуси катіонів та аніонів

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$r_c$ , Å	0,6	0,95	1,33	1,69	1,36	1,81	1,95	2,16
$r_\sigma$ , Å	0,76	1,3	1,67	1,94	1,56	2,2	2,27	2,59
$r_\alpha$ , Å	0,45	1,12	1,41	2,02	1,51	2,33	2,55	2,93
$r_s^{(\mu)}$ , Å	2,38	1,84	1,25	1,19	1,66	1,21	1,18	1,19
$r_c^{(D)}$ , Å	1,91	1,88	1,14	1,15	1,77	1,33	1,22	1,35

У першому рядку табл. 2 подано значення  $r_c$  кристалографічних радіусів [24]. У другому рядку наведено значення радіусів іонів  $r_\sigma$ , знайдених з комп'ютерних експериментів в [25] для опису дисперсійної (ван-дер-ваальсівської) взаємодії між іонами та молекулами води. Значення радіусів іонів  $r_\alpha$ , які було визначено з їх поляризованостей  $\alpha$  (див. табл. 3) згідно з формулою

$$r_\alpha = 1,5\alpha^{1/3} \quad (2)$$

представлено в третьому рядку. Зазначимо, що в найпростішій моделі іона (іон моделюється провідною сферою) поляризованість дорівнює  $\alpha = r_{\text{sph}}^3$ , де  $r_{\text{sph}}$  – радіус сфери. Оскільки провідна сфера відтворює властивості іона наближено, то коефіцієнт 1,5 в (2) підібрано таким способом, аби сприяти мінімальному відхиленню значень радіусів іонів  $r_\alpha$  від  $r_c$ . Радіуси  $r_c$ ,  $r_\sigma$  і  $r_\alpha$  будемо називати жорсткими радіусами іонів.

Для порівняння в табл. 2 у четвертому та п'ятому рядках наведено також значення стоєвських радіусів іонів, визначених за формулами

$$r_s^{(\mu)} = \frac{1}{6\pi\eta\mu^{(I)}}, \quad (3)$$

і

$$r_s^{(D)} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_s^{(I)}},$$

де  $\mu^{(I)}$  і  $D_s^{(I)}$  – рухливість і коефіцієнт самодифузії іонів, що визначаються методом комп'ютерних симуляцій в роботах [25–27],  $\eta$  – зсувна динамічна в'язкість розчинів електролітів [28].

Важливим доповненням до цих даних є значення стоєвських радіусів молекул води у розчинах електролітів, зібраних в табл. 1. Вони визначаються за формулою

$$r_s^{(w)} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_s^{(w)}} \quad (4)$$

і також вміщені до табл. 4. Значення  $r_s^{(w)}$  на відміну від  $r_s^{(\mu)}$  та  $r_s^{(D)}$  практично не залежать від типу розчиненого електроліту, як того і слід очікувати. Разом з тим отримані значення  $r_s^{(w)}$  є помітно меншими

**Т а б л и ц я 3.** Значення поляризованостей іонів в Å<sup>3</sup> [26]

Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
0,029	0,179	0,83	2,42	1,04	3,66	4,77	7,1

за твердосферний радіус молекул води, якщо останній ототожнювати з половиною довжини водневого зв'язку [29, 30]. Тут слід зазначити, що гідродинамічні уявлення можна застосовувати тільки на масштабах, які значно перевищують відповідні молекулярні масштаби. Згідно з цим робимо висновок про те, що застосування гідродинамічних уявлень до процесу самодифузії молекул води є некоректним.

Як бачимо, радіуси іонів, які використані в комп'ютерному експерименті, дещо перевищують їх кристалографічні значення, але в обох випадках спостерігається монотонне зростання радіусів катіонів і аніонів від їх мас. Така сама залежність має місце і для радіусів іонів, визначених з їх поляризованостей.

На відміну від них, стоксівські радіуси іонів і молекул води демонструють прямо протилежну поведінку. Найбільший стоксівський радіус відповідає маленькому катіону  $\text{Li}^+$ , а найменший – аніону  $\text{I}^-$ . Проявляється й певна асиметрія у поведінці катіонів і аніонів одного радіуса. Дійсно, відмінності у значеннях стоксівських радіусів іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{F}^-$ , а також у значеннях їх рухливостей (див. табл. 5), помітно перевищують відмінності у значеннях їх жорстких радіусів  $r_c$ ,  $r_\sigma$  і  $r_\alpha$ . Цей факт є, певною мірою, несподіваним. Його слід пов'язувати з помітно різним характером взаємодії молекул води з іонами  $\text{K}^+$  і  $\text{F}^-$ , а також з усіма іншими катіонами та аніонами. На прикладі  $\text{K}^+$  і  $\text{F}^-$  цей важливий факт детально аналізується в четвертому розділі.

З табл. 1 і 2 випливає, що значення коефіцієнтів самодифузії молекул води залежно від величин їх жорстких радіусів задовольняють такі закономірності:

1) для розбавлених літєвих і натрієвих розчинів електроліту, у яких  $r_c < \frac{1}{2} l_H$ , виконується нерівність  $D_s^{(w)}(el) < D_s^{(w)}$ . Нерівність  $r_c < \frac{1}{2} l_H$  явно порушується тільки для  $\text{Cs}^+$ . В розчинах калієвих електролітів, де  $r_c(\text{K}^+) \sim \frac{1}{2} l_H$ , спостерігається перехід від попередньої нерівності між коефіцієнтами самодифузії молекул води до нерівності  $D_s^{(w)}(el) > D_s^{(w)}$ ;

2) в розчинах електролітів з фіксованим катіоном, крім літєвих, коефіцієнти самодифузії молекул води зростають разом з радіусами аніонів;

**Т а б л и ц я 4.** Значення стоксівських радіусів молекул води у розчинах електролітів, зібраних в табл. 1

	LiBr	LiI	NaCl	NaI	KF	KCl	KBr	KI
$\eta$	1,009	0,97	0,997	0,957	1,053	0,936	0,917	0,912
$r_s^{(w)}$	0,934	1,025	1,015	0,951	1,034	0,949	0,881	0,85

3) в літєвих електролітах характер залежності  $D_s^{(w)}(el)$  від радіуса аніонів є протилежним другому висновку.

Оскільки концентрації різних однозарядних катіонів і аніонів є близькими одна до одної, то відмінності у поведінці  $D_s^{(w)}(el)$  можуть бути зумовлені: 1) геометричними факторами; 2) їх різним впливом на структуру локального оточення (ефектами гідратації). Першу можливість слід відкинути, оскільки геометричні перешкоди повинні зменшуватись із зменшенням радіуса катіона, що суперечить експериментальним даним. А от перебудова локальної структури води в безпосередньому оточенні катіонів і аніонів виявляється тим помітнішою, чим більшими є їх жорсткі радіуси.

Дійсно, порівняння значень  $r_s^{(\mu)}$ ,  $r_s^{(D)}$  і  $r_s^{(w)}$  показує, що зі зростанням жорстких радіусів катіонів і аніонів їх стоксівські радіуси наближуються до стоксівського радіуса молекул води. Цю обставину природно інтерпретувати як сумісний дрейф крупних іонів разом з молекулами води, які входять до утворених навколо них гідратних оболонок. Слід зазначити, що величина ефекту локальної перебудови структури розчину є незначною, оскільки приріст або зменшення коефіцієнта самодифузії молекул води у більшості випадків не перевищує десяти відсотків і є пропорційною мольній концентрації домішок електроліту.

### 3. Аналіз енергії гідратації іонів і густини розчинів електролітів

Залежність величини стоксівських радіусів іонів від жорстких розмірів катіонів і аніонів тісно пов'язана явищем так званої позитивної і негативної гідратації іонів [14, 31, 32]. Дійсно, згідно з [33] знак енергії гідратації іонів визначається величиною  $\Delta W = W - W_1$ , де  $W$  – середнє значення енергії зв'язку двох сусідніх молекул води, а  $W_1$  – середнє значення енергії їх взаємодії в присутності іонів. Присутність іона поблизу сусідніх молекул води приводить до їх додаткової поляризації і зростанню сил притягання між ними. За

**Т а б л и ц я 5.** Значення коефіцієнтів рухливості іонів, визначених з провідності електролітів ( $\mu_c = \tilde{\mu}_c \times 10^8$ ) [27] та за допомогою комп'ютерних симуляцій середньоквадратичного зміщення іона ( $\mu_\Gamma = \tilde{\mu}_\Gamma \cdot 10^8$ ) і його автокореляційної функції швидкості ( $\mu_v = \tilde{\mu}_v \cdot 10^8$ ) [25]

	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\tilde{\mu}_c$	4,01	5,19	7,62		5,7	7,91	8,13	7,96
$\tilde{\mu}_\Gamma$	4,75	4,98	7,12	7,32	4,04	6,88	7,2	6,23
$\tilde{\mu}_v$	4,59	5,02	7,20	7,36	3,85	6,42	6,85	6,27

відсутності водневих зв'язків різниця  $W - W_I$  повинна бути позитивною, оскільки обидва доданки  $W$  і  $W_I$  є негативними. Якщо катіон або аніон частково руйнують водневі зв'язки, то модуль  $W_I$  може стати меншим за модуль  $W$ , тобто негативний знак  $\Delta W$  буде свідчити про локальне руйнування сітки водневих зв'язків. В табл. 6 наведено залежність безрозмірної комбінації  $\Delta\tilde{W} = \Delta W/3k_B T_m$ , де  $3k_B T_m$  – енергія поступального теплового руху двох молекул води при температурі її кристалізації ( $T_m = 273$  К) від типу іонів. Аналіз табл. 6 показує, що катіони  $Li^+$  і  $Na^+$ , жорсткі радіуси яких є меншими від половини довжини водневого зв'язку, тобто від половини середньої міжмолекулярної відстані між молекулами води, зберігають структуру локальної сітки водневих зв'язків в достатній мірі неушкодженою і посилюють взаємодію між сусідніми молекулами. Відносно мале значення  $\Delta W(Na^+)$  можна інтерпретувати як наслідок більш суттєвого викривлення водневих зв'язків порівняно з реакцією на введення невеличкого за розміром катіона  $Li^+$ . Катіон  $K^+$ , жорсткий радіус якого є близьким до половини довжини водневого зв'язку, приводить до ушкодження локальної сітки водневих зв'язків, внаслідок чого величина  $\Delta W$  стає негативною. Так само можна пояснити негативний знак  $\Delta W$  для аніона  $Cl^-$ .

Разом з тим слід відзначити існування суттєвої асиметрії у поведінці  $\Delta W$  для іонів  $K^+$  і  $F^-$ , які мають майже однакові жорсткі радіуси (див. табл. 2). Позитивний знак  $\Delta W(F^-)$  свідчить про те, що аніон  $F^-$  повністю не руйнує локальну конфігурацію водневих зв'язків, хоча і помітно деформує її. На це явно вказує відносно мале значення  $\Delta\tilde{W}$ . На нашу думку, виникнення цієї асиметрії спричинено поляризаційною складовою взаємодії іонів з молекулами води. Вперше існування асиметрії у поведінці катіонів і аніонів було помічено в роботах [34, 35].

З іншого боку, оцінку ролі ефектів гідратації можна отримати з аналізу густини слабких розчинів електроліту (див. табл. 7). Фактично, ми повинні оцінити відхилення густини реального розчину від густини ідеального розчину. За означенням, розчин електроліту можна кваліфікувати як ідеальний, якщо об'єми, які займають в ньому молекули води і розчинені іони, набувають тих самих значень, що у воді і розплавах

**Т а б л и ц я 6.** Залежність величини  $\Delta\tilde{W}$  від типу іонів згідно з [33]

	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$F^-$	$Cl^-$
$\Delta\tilde{W}$	3,4	0,06	-4,6	0,52	-2,0

електролітів. Для такого розчину електроліту повинно задовольнятися співвідношення:

$$v_w^{(0)} n_w + (v_c^{(0)} + v_a^{(0)}) n_{el} = 1, \quad (5)$$

де  $n_w$  і  $n_{el}$  – чисельні густини молекул води і електроліту в реальному розчині, а  $v_w^{(0)}$  і  $v_c^{(0)}$ ,  $v_a^{(0)}$  – об'єми, що займають молекули води та іонів у воді та розплавленому або твердому електролітах. Значення  $n_w$  і  $n_{el}$  можна отримати з означень масової густини розчину електроліту:

$$\rho = m_w n_w + (m_c + m_a) n_{el}$$

та його вагової концентрації

$$x = \frac{(m_c + m_a) n_{el}}{m_w n_w + (m_c + m_a) n_{el}}.$$

Звідки маємо

$$n_w = (1 - x) \frac{\rho}{m_w}, \quad n_{el} = x \frac{\rho}{m_c + m_a}. \quad (6)$$

Реальному розчину електроліту відповідає співвідношення, подібне до (5):

$$v_w n_w + (v_c + v_a) n_{el} = 1, \quad (7)$$

до якого, однак, входять реальні об'єми, які припадають на молекулу води та катіон і аніон. Тому відхилення безрозмірної комбінації

$$\delta = v_w^{(0)} n_w + (v_c^{(0)} + v_a^{(0)}) n_{el} - 1 \quad (8)$$

від нуля слугує мірою відхилення водного розчину електроліту від ідеального. При цьому, позитивним значенням параметра неідеальності ( $\delta > 0$ ) буде відповідати утворення навколо іонів гідратних оболонок, в яких густина води буде більшою порівняно з густиною об'ємної води. Дійсно, утворення гідратної оболонки супроводжується зменшенням об'єму, що займає молекула води ( $v_w < v_w^{(0)}$ ). Зміною об'ємів, які припадають на катіони і аніони в слабких розчинах електролітів, можна нехтувати.

**Т а б л и ц я 7.** Значення густини водних розчинів електролітів при фіксованій концентрації  $x_{el} = 4$  ваг. відс.

	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
$Li^+$		1,02	1,031	1,033
$Na^+$		1,026		1,035
$K^+$	1,032		1,029	1,032
$Cs^+$	1,034	1,035		

Підставимо в (8) такі значення параметрів:  $v_w^{(0)}$  і  $v_c^{(0)}, v_a^{(0)}$ :  $v_w^{(0)} = m_w/\rho_w^{(0)}$ ,  $v_c^{(0)} + v_a^{(0)} = (m_c + m_a)/\rho_{el}^{(0)}$ , де  $\rho_w^{(0)}$  і  $\rho_{el}^{(0)}$  – густини води і електроліту в рідкому або аморфному станах. Разом зі значеннями чисельних густин води і домішок електроліту, які визначаються співвідношеннями (6), формула (8) набуває вигляду

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_w^{(0)}} \left[ 1 + x \left( \frac{\rho_w^{(0)}}{\rho_{el}^{(0)}} - 1 \right) \right]. \quad (9)$$

Параметру неідеальності розбавленого розчину можна надати і дещо іншу інтерпретацію. Враховуючи те, що основний внесок в  $\delta$  зумовлений зміною об'єму, який припадає на одну молекулу води, з формул (8) і (7) знаходимо:  $\delta \approx n_w \delta v_w$ . Тобто, з прийнятною точністю для розбавленого розчину параметр неідеальності дорівнює:

$$\delta \approx \frac{\delta v_w}{v_w^{(0)}}. \quad (10)$$

Значення густини деяких розчинів електролітів, а також ступеня  $\delta$  їх неідеальності вміщено до табл. 7 та 8. Зауважимо, що отримані за формулою (9) значення параметра неідеальності є усередненими за числом молекул води, які оточують певний іон. Зміна відносного об'єму молекул води в першому гідратному шарі іона – більшою в  $z_w/z_1$  разів, де  $z_1$  – число молекул води, які потрапляють до першого гідратного шару.

Зокрема, для розчину NaCl при  $x_{el} = 4$  ваг. відс. ступінь неідеальності розчину сягає  $\delta \approx 0,003$ . Як бачимо, відносно малим значенням рухливості катіонів літію та коефіцієнтів самодифузії молекул води в літійових електролітах відповідають негативні значення ступеня неідеальності. Це свідчить про те, що катіони літію не сприяють утворенню навколо них гідратних оболонок, густина яких перевищує густину води. В інших випадках такі гідратні оболонки утворюються. Разом з тим малість  $\delta$  свідчить про те, що вплив ефектів гідратації в розбавлених розчинах електролітів на значення густин розчинів є слабким.

При відносно малих концентраціях електролітів відхилення розчину від ідеальності є пропорційним його мольній концентрації  $c = \frac{m_w}{m_c + m_a} x$ :

$$\delta \approx \varepsilon c.$$

Величину  $\varepsilon$  також можна інтерпретувати як міру неідеальності розчину. За величиною для розглянутих вище розчинів вона знаходиться в межах  $0,1 < \varepsilon < 0,5$ .

Результати, які описані в останніх двох розділах дозволяють зробити висновок про те, що катіони літію радикально не змінюють локальну структуру оточуючої води, що утворюється за допомогою водневих зв'язків. Як наслідок, їх тепловий рух можна розглядати як дрейф в тимчасових “порожнинах”, утворенню яких сприяє локальна сітка водневих зв'язків. Характерним часом такого дрейфу можна вважати час існування гексагональних кілець у воді, який згідно з [30] слід ототожнювати з часом осілого життя молекул води  $\tau_0$ . Характерний зсув катіона літію можна оцінити за формулою  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)| \sim \sqrt{6D_s(\text{Li}^+) \tau_0}$ , або,  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)| \approx v_T(\text{Li}^+) \tau_0$ . Значення  $\tau_0$  при температурі  $T = 295$  К згідно з [18] наближено дорівнює  $(0,8-1) \cdot 10^{-12}$  с. Коефіцієнт самодифузії катіона  $\text{Li}^+$  оцінюється за формулою  $D_s(\text{Li}^+) = k_B T \tilde{\mu}_c \cdot 10^8$ . Як наслідок, характерне зміщення  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)|$  катіона літію за час елементарного дифузійного акту дорівнює:  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)| \approx 2,8 \cdot 10^{-8}$  см. Такий самий порядок величини відповідає і комбінації  $v_T(\text{Li}^+) \tau_0$ . Це дозволяє нам зробити висновок, що  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)|$  практично збігається зі значенням середньої відстані між сусідніми молекулами води, або розміром гексагонального кільця. Подібний висновок є також справедливим по відношенню до теплового руху катіона  $\text{Na}^+$ . Дійсно,  $|\Delta \mathbf{r}(\text{Na}^+)|/|\Delta \mathbf{r}(\text{Li}^+)| \sim \sqrt{\tilde{\mu}_c(\text{Na}^+)/\tilde{\mu}_c(\text{Li}^+)} \sim 1,1$ .

З іншого боку, катіони і аніони, жорсткі радіуси яких перевищують половину довжини водневого зв'язку ( $r_1 > \frac{1}{2} l_H$ ), руйнують сітку водневих зв'язків навколо себе і, таким чином, пересуваються більш вільно. Жорсткі радіуси іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{F}^-$  наближено дорівнюють половині довжини водневого зв'язку ( $r_1 \approx \frac{1}{2} l_H$ ), тому особливості їх теплового руху суттєво залежать від тонкощів взаємодії іон – молекула.

#### 4. Інтерпретація отриманих результатів на основі мікроскопічних уявлень

Для більш чіткої інтерпретації отриманих результатів звернемося до мікроскопічного підходу, в якому взаємодія молекул води і іонів описується на основі узагальненого поляризаційного потенціалу Стілінджера

**Т а б л и ц я 8.** Значення параметра неідеальності розчинів при фіксованій концентрації  $x_{el} = 4$  ваг. відс.

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>		-0,001		
Na <sup>+</sup>		0,003		
K <sup>+</sup>			0,003	0,004
Cs <sup>+</sup>		0,005		

і Девіда [2, 23]. Згідно з ним відповідний потенціал взаємодії має структуру:

$$\Phi_{wI} = \Phi_I + \Phi_{II} + \Phi_{III} + \Phi_{IV}, \quad (11)$$

де  $\Phi_i$ ,  $i = I, II, III, IV$  – складові потенціалу, які описують:  $\Phi_I$  – пряму кулонівську взаємодію з киснем і гідрогенами молекули води;  $\Phi_{II}$  – заряд – дипольну взаємодію між 1) іоном і киснем і 2) гідрогенами молекули води і іоном (приймається, що кисень і іон набувають дипольного моменту внаслідок їх поляризації);  $\Phi_{III}$  – взаємодію дипольних моментів оксигена та іона і  $\Phi_{IV}$  – ефекти відштовхування між електронними оболонками оксигена та іона. Явний вигляд внесків  $\Phi_I - \Phi_{IV}$  наведено у Додатку.

Положення іонів на еквідистантних поверхнях визначається полярним ( $\theta$ ) і азимутальним ( $\phi$ ) кутами, які задаються в молекулярній системі координат (МСК) (рис. 1). Вважається, що кисень і гідрогени розташовуються у площині  $(x, y)$  МСК таким чином, аби вісь  $y$  збігалась з бісектрисою кута, який утворений  $O^{2-}$  та  $H_1^+$ ,  $H_2^+$ , і вісь направлена в бік, протилежний гідрогенам.

Кутова залежність енергії взаємодії  $\tilde{\Phi}_{wI}$  ( $\tilde{\Phi}_{wI} = \Phi_{wI}/k_B T_m$ , де  $T_m = 273$  К – температура плавлення) катіона  $K^+$  і аніона  $F^-$ , що мають майже збігаючі значення жорстких радіусів ( $r_c(K^+) = 1,33$  Å,  $r_a(F^-) = 1,36$  Å), розрахована за формулою (11) і наведена на рис. 2. Суттєво різний характер анізотропії еквідистантних поверхонь взаємодії іонів  $K^+$  і  $F^-$  з молекулою води визначається різною структурою їх електронних оболонок: для  $K^+$  оболонка є аргоноподібною, для  $F^-$  – неоподібною. Саме це і зумовлює помітно різні поляризованості іонів  $K^+$  і  $F^-$  (див. табл. 3).

Разом з тим у випадку, коли іони потрапляють у воду, ситуація певним чином спрощується. Це пов'язано з тим, що взаємодія іона з оточуючими його молекулами води не супроводжується значною зміною локального розташування молекул води. Дійсно, середня відстань між молекулами води поблизу її точки кристалізації є близькою до 3 Å, а сума жорстких радіусів молекул води наближено дорівнює довжині водневого зв'язку,  $l_H \approx 2,8$  Å. Тобто, об'єм “порожнього простору” у воді є незначним. Введення іонів  $K^+$  і  $F^-$ , фактично є можливим за умови заміни ними однієї з молекул води у локальних конфігураціях, які формуються, насамперед, твердими корама молекул води. Слід зазначити, що з прийнятною точністю такі кори є близькими до сфер [29, 30]. Водневі зв'язки породжують суттєві дипольні кореляції, а також мультипольні кореляції більш високого порядку. При цьому

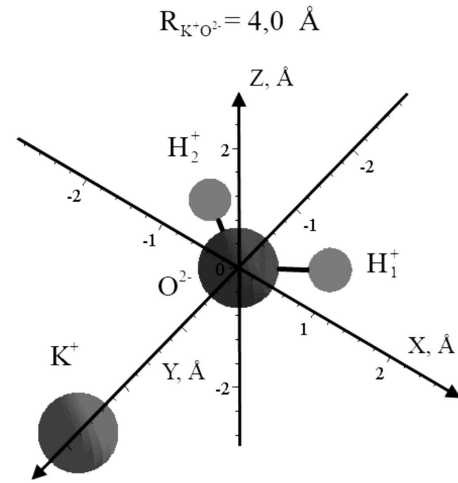


Рис. 1. Вигляд молекулярної системи координат

структурні порушення у водному оточенні будуть тим більшими, чим більше радіуси катіонів і аніонів відхиляються від радіусів  $K^+$  і  $F^-$ . Інтерпретація подібних збурень структури води тільки на основі уявлень про провідну роль сітки водневих зв'язків є неможливою. Проте, цілком змістовним є аналіз, оснований на усередненій міжмолекулярній взаємодії між іоном і молекулами води. Усереднення взаємодії відбувається природно завдяки тепловому обертанню молекул води. За означенням, усереднений потенціал взаємодії  $G_{wI}(r)$  визначається за формулою

$$G_{wI}(r) = \frac{\int \int \Phi_{wI}(r, \theta, \phi) e^{-\beta \Phi_{wI}} \sin \theta d\theta d\phi}{\int \int e^{-\beta \Phi_{wI}} \sin \theta d\theta d\phi}, \quad (12)$$

де  $\beta = 1/k_B T$ . Залежність усередненої енергії взаємодії від відстані між іонами  $K^+$  і  $F^-$  та киснем води наведена на рис. 3. Там же наведено асимптотичну поведінку усередненого потенціалу взаємодії іона з молекулою води (штрихова лінія), яку можна розраховувати в явному вигляді.

Дійсно, на значних відстанях між іоном та оксигеном енергія їх взаємодії визначається головними доданками мультипольного розкладу:

$$\Phi_{wI}(r) = \frac{q_I(\mathbf{d}_w \cdot \mathbf{r})}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left[ \mathbf{d}_w \cdot \mathbf{d}_I - 3 \frac{(\mathbf{d}_w \cdot \mathbf{r})(\mathbf{d}_I \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] + \dots, \quad (13)$$

який вміщує заряд-дипольну і диполь-дипольну взаємодію. Нехай дипольний момент молекули води є фіксованим за величиною і змінюється тільки за напрямком, а дипольний момент іона виникає внаслідок

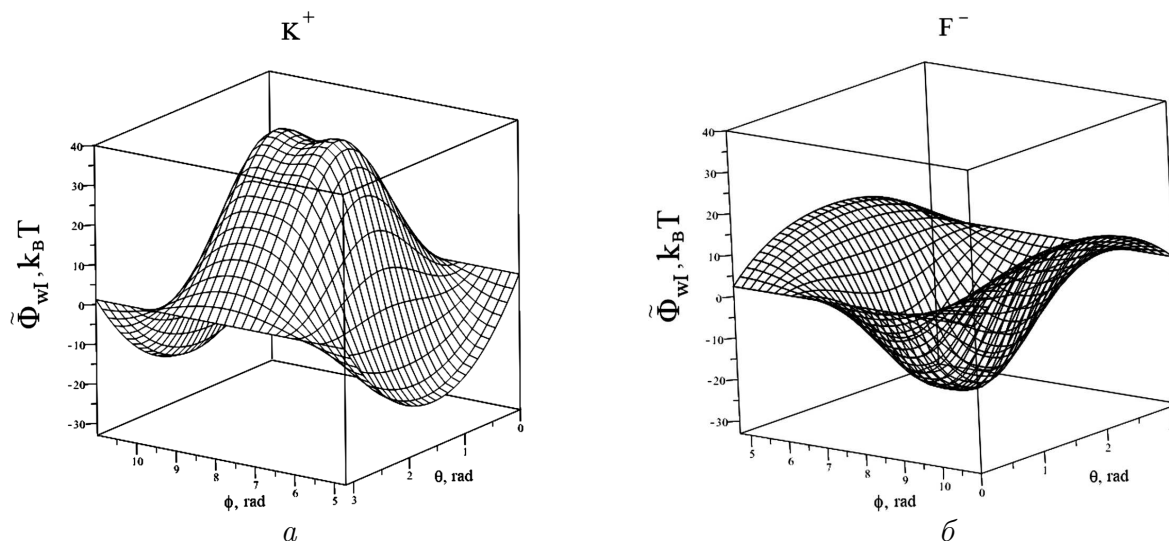


Рис. 2. Еквідистантні поверхні ( $r_{OI} = 4,0 \text{ \AA}$ ) безрозмірної енергії взаємодії  $\tilde{\Phi}_{wI}$  молекули води з катіоном  $K^+$  (а) і аніоном  $F^-$  (б)

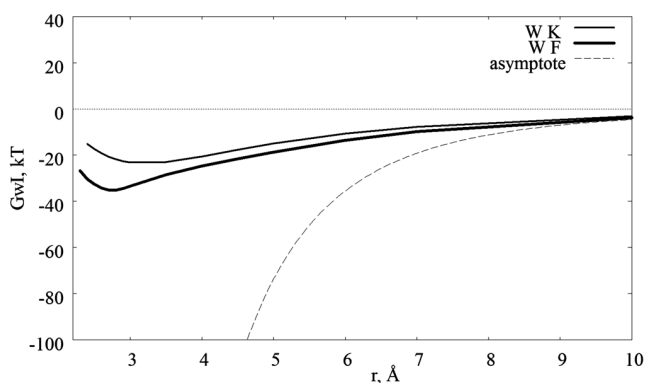


Рис. 3. Залежність усередненого потенціалу взаємодії  $G_{wI}(r)$  молекули води з катіоном  $K^+$  ( $\alpha = 0,83 \text{ \AA}^3$ ) і аніоном  $F^-$  ( $\alpha = 1,04 \text{ \AA}^3$ ) від відстані

його поляризації електричним полем диполя води:

$$\mathbf{d}_I = \frac{\alpha_I}{r^3} \left[ \mathbf{d}_w - 3 \frac{(\mathbf{d}_w \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^2} \right]. \quad (14)$$

Таким чином, основні внески в енергію взаємодії диполь-іон набувають вигляду

$$\Phi_{wI}(r) = \frac{q_I (\mathbf{d}_w \cdot \mathbf{r})}{r^3} + \frac{\alpha_I}{r^6} \left[ \mathbf{d}_w^2 + 3 \frac{(\mathbf{d}_w \cdot \mathbf{r})^2}{r^2} \right] + \dots \quad (15)$$

На достатньо великих відстанях між молекулою води і іоном:

$$\exp(-\beta \Phi_{wI}) = 1 - \beta \Phi_{wI} + \dots,$$

тому асимптотика  $G_{wI}(r)$  буде визначатись внесками:

$$G_{wI}(r) = \langle \Phi_{wI} \rangle_0 - \beta \langle \Phi_{wI}^2 \rangle_0 + \dots, \quad (16)$$

де індекс “0” позначає усереднення по ізотропному розподілу орієнтацій молекул води.

Комбінуючи (14), (15) і (16), неважко переконатись, що основні внески в усереднений потенціал визначаються доданками:

$$G_{wI}(r) = -\beta \frac{q_I^2 \mathbf{d}_w^2}{r^4} + 2 \frac{\alpha_I \mathbf{d}_w^2}{r^6} + \dots \quad (17)$$

Як бачимо, незалежно від знака заряду іона, усереднена взаємодія між ними і молекулою води на великих відстанях носить притягальний характер. Для однозарядних іонів основний асимптотичний внесок (від заряд – дипольної взаємодії) не залежить від типу іона. В той самий час другий внесок не має універсального характеру: він напряму залежить від поляризованості іонів.

Зокрема, згідно з (17) і аналізу табл. 3 слід очікувати, що на досить великих відстанях ( $r > 10 \text{ \AA}$ ) між іоном і молекулою води  $G_{wF^-}(r) > G_{wK^+}(r)$ . Цей висновок узгоджується з результатами розрахунків. Разом з тим на відносно малих відстанях, коли  $r < 10 \text{ \AA}$ , усереднений потенціал взаємодії аніона  $F^-$  з молекулою води виявляється глибшим за  $G_{wK^+}(r)$  (див. рис. 3), внаслідок чого аніон  $F^-$  є менш рухливим порівняно з катіоном  $K^+$ , що також повністю узгоджується з даними в табл. 5.

## 5. Обговорення результатів

Дослідження процесів переносу в розбавлених розчинах електролітів, виконане нами в представлений

роботі, дозволяє зробити такі висновки: 1) ключову роль у формуванні кінетичних властивостей водних розчинів електролітів, в першу чергу, в поведінці коефіцієнтів рухливості іонів і молекул води, відіграють їх твердо-корові радіуси; 2) стандартні уявлення про рух іонів в “порожнинах”, утворених сіткою водневих зв’язків, на нашу думку, є некоректними; 3) сітка водневих зв’язків у воді не є визначальною для характеру теплового дрейфу іонів, оскільки розміри всіх катіонів і аніонів перевищують розміри “порожни” локальної структури води. Крім того, слід враховувати, що певна локальна конфігурація молекул води існує тільки протягом часу, який за порядком величини збігається з часом осілого життя молекул  $\tau_0$ . Фактично, говорячи про роль водневих зв’язків в проблемі самодифузії, ми маємо на увазі прояв сильних орієнтаційних кореляцій між дипольними моментами молекул води і мультипольними моментами більш високого порядку; 4) поведінка коефіцієнтів рухливості катіонів і аніонів у воді узгоджується з характером поведінки усереднених потенціалів взаємодії між іонами і молекулами води. Хоча ця обставина встановлена тільки для одного катіона і одного аніона, але, спираючись на принцип подібності, її можна узагальнити і на всі інші іони.

Аналіз густини розбавлених розчинів електролітів показує, що зміна відносного об’єму, який припадає на одну молекулу води при додаванні одного іона приблизно на 15 молекул води, не перевищує половини відсотку. Це свідчить про те, що ефекти гідратації є пов’язаними, перш за все, зі зміною локального орієнтаційного впорядкування молекул води, а не з локальною зміною густини системи.

Встановлений зв’язок між особливостями поведінки катіонів і аніонів і поведінкою усередненого потенціалу є наслідком існування теплового обертового руху молекул води. Найбільш наочним чином ця обставина проявляється в температурній залежності частоти діелектричної релаксації і зсувної в’язкості води.

## ДОДАТОК

Коротко розглянемо структуру кожного з внесків в енергію взаємодії (11) іона з молекулою води. Перший доданок  $\Phi_I$

**Т а б л и ц я 9.** Значення параметрів потенціалу [2, 32] для взаємодії молекули води та іона

	$b_3$	$\rho_3, \text{\AA}^{-1}$	$b_4$	$\rho_4, \text{\AA}^{-1}$
$K^+$	64,54	2,569	4282,4	2,569
	$b_3$	$\rho_3, \text{\AA}^{-1}$	$b_4$	$\rho_4, \text{\AA}^{-1}$
$F^-$	-11,45	0,4304	63,95	1,042

[1, 2, 23] визначає пряму кулонівську взаємодію між іоном (в подальшому позначається літерою I) та киснем і гідрогенами молекули води:

$$\Phi_I = \sum_{j=0}^{j=2} \frac{q_I q_j}{r_{Ij}}, \quad (D1)$$

де  $q_I$  – заряд іона I,  $j = 0, 1, 2$ , індекс  $j$  нумерує заряди оксигена і гідрогена молекули води ( $j = 0$  відповідає заряду оксигена, а  $j = 1, 2$  зарядам гідрогенів). Приймається, що заряди вимірюються в одиницях заряду електрона і дорівнюють  $q_I = \pm n$  ( $n$  – заряд іона),  $q_0 = -2$  та  $q_1 = q_2 = 1$ .

Другий внесок  $\Phi_{II}$  визначає потенціал взаємодії точкового заряду іона з поляризованим киснем молекули води. Оксиген поляризується під дією поля зарядів гідрогенів власної молекули та заряду поляризованого іону I. Поляризація оксигена приводить до виникнення дипольного моменту  $\mathbf{d}_O$ , який характеризує ступінь деформації електронних оболонок оксигена. Іон поляризується під дією поля зарядів гідрогенів та заряду оксигена молекули води. Поляризація іона приводить до виникнення дипольного моменту  $\mathbf{d}_I$ , який характеризує ступінь деформації електронних оболонок іона. З урахуванням поляризаційного внеску маємо  $\Phi_{II}$ :

$$\Phi_{II} = \frac{(\mathbf{d}_O \cdot \mathbf{r}_{OI})q_I}{r_{OI}^3} [1 - L(r_{OI})] + \frac{(\mathbf{d}_I \cdot \mathbf{r}_{IO})q_O}{r_{IO}^3} [1 - L(r_{IO})] + \sum_{j=1,2} \frac{(\mathbf{d}_I \cdot \mathbf{r}_{Ij})q_j}{r_{Ij}^3} [1 - K(r_{Ij})], \quad (D2)$$

де  $\mathbf{d}_O$ ,  $\mathbf{d}_I$  – дипольні моменти оксигена молекули води і поляризованого іона I та  $1 - L(r)$ ,  $1 - K(r)$  – екрануючі функції (див. [1, 2, 23]). Дипольний момент  $\mathbf{d}_O$  визначається в молекулярній системі координат, початок якої збігається з центром мас оксигена молекули води. Дипольний момент  $\mathbf{d}_I$  визначається в молекулярній системі координат, початок якої збігається з центром мас іона. Поляризаційний внесок  $\Phi_{III}$  на великих відстанях зводиться до взаємодії між поляризованим киснем молекули води і зарядом іона, а також поляризованим іоном і зарядами молекули води.

Складова  $\Phi_{III}$ , яка описує диполь-дипольну взаємодію іона і оксигена, має вигляд

$$\Phi_{III} = \Phi_d(\mathbf{d}_O, \mathbf{d}_I) [1 - K(r_{OI}/a)], \quad (D3)$$

де

$$\Phi_d(\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2) = \frac{1}{r_{12}^3} \left[ \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - \frac{3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{r}_{21})}{r_{12}^2} \right],$$

та  $[1 - K(r_{OI}/a)]$  – екрануюча функція [2, 23].

Відштовхування між електронними оболонками іона і оксигена молекули води моделюється експоненціальними функціями [2, 23]:

$$\Phi_{IV} = \frac{b_3 e^{-\rho_3 r_{IO}}}{r_{IO}} + \sum_{j=1,2} \frac{b_4 e^{-\rho_4 r_{Ij}}}{r_{Ij}}, \quad (D4)$$

де  $b_3$  – амплітуда енергії відштовхування іон-оксиген,  $\rho_3$  – обернений радіус дії сил відштовхування між електронними оболонками іона і оксигена,  $b_4$  – амплітуда енергії відштовхування гідроген-іон,  $\rho_4$  – обернений радіус дії сил відштовхування гідрогенів з електронними оболонками іона. Їх значення вміщено до табл. 9.



На відстанях, які набагато перевищують розміри молекули води та іона, потенціал взаємодії набуває асимптоти:

$$\Phi \rightarrow \Phi_d(\mathbf{d}_w, \mathbf{d}_I), \quad (\text{Д5})$$

де  $\mathbf{d}_w = \mathbf{d}_H + \mathbf{d}_O$  – дипольний момент молекули води та  $\mathbf{d}_H$  – внесок у дипольний момент молекул води, зумовлений гідрогенами.

1. F.H. Stillinger and C.W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978).
2. І.В. Жиганюк, *УФЖ* **56**, 225 (2011).
3. J.M.G. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (Steinkopff, Darmstadt, 1998).
4. Л.А. Булавін, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко, *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Академперіодика, Київ, 2005).
5. D. McCall, D. Douglass, *J. Phys. Chem.* **69**, 2001 (1965).
6. G.I. Safford, P.S. Leung, A.W. Naumann, and P.C. Chaffer, *J. Chem. Phys.* **50**, 4444 (1969).
7. P.S. Leung, G.I. Safford, *J. Phys. Chem.* **74**, 3696 (1970).
8. Л.А. Булавін, А.А. Василькевич, А.К. Дорош, *УФЖ* **31**, 1703 (1986).
9. Л.А. Булавін, Г.М. Вербінська, Л.О. Комарова, В.В. Кротенко, *УФЖ* **50**, 939 (2005).
10. Л.А. Булавін, М.П. Маломуж, К.М. Панкратов, *Доп. НАН України №8*, 70 (2009).
11. A. Lyubartsev and A. Laaksonen, *J. Phys. Chem.* **100**, 16410 (1996).
12. A. Lyubartsev, K. Laasonen, and A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.* **114**, 3120 (2001).
13. A.V. Egorov, A.V. Komolkin, V.I. Chizhik, P.V. Yushmanov, A.P. Lyubartsev, and A. Laaksonen, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3234 (2003).
14. О.Я. Самойлов, *Структура водних розтворів електролітів і гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, Москва, 1957).
15. И.Р. Юхновский, И.И. Курьяк, *Электролиты* (Наукова думка, Киев, 1988).
16. М.Ф. Головки, *Бінарні функції розподілу систем взаємодіючих заряджених частинок* (Євросвіт, Львів, 2010).
17. P. Blanckenhagen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 891 (1972).
18. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, and K.N. Pankratov, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2021 (2010).
19. Y. Kataoka, H. Hamada, S. Nose, and T.J. Yamamoto, *Chem. Phys.* **77**, 5699 (1982).
20. Т.В. Локотш, Н.П. Маломуж, В.Л. Захарченко, *ЖСХ* **44**, 1104 (2003).
21. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
22. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, and N.P. Malomuzh, *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
23. І.В. Жиганюк, *Доп. НАН України №8*, 77 (2009).
24. E.R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* **63**, 1381 (1959).
25. J.C. Koneshan, J.C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, and S.H. Lee, *J. Phys. Chem B* **102**, 4193 (1998).
26. J.E. House, *Inorganic chemistry* (Academic Press, San Diego, 2008).
27. S.H. Lee and J.C. Rasaiah, *J. Chem. Phys.* **82**, 1239 (1985).
28. И.Д. Зайцев, Г.Г. Зайцев, *Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неограниченных веществ* (Химия, Москва, 1988).
29. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин, *Основы физики воды* (Наукова думка, Киев, 1991).
30. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Ленинград, 1975).
31. M.N. Buslaeva and O.Y. Samoylov, *The Chemical Physics of Solvation. Part A*, ed. by R. Dogonadze et al., (Elsevier, Amsterdam, 1985).
32. І.В. Жиганюк, *Доп. НАН України №11*, 72 (2009).
33. Ю.В. Эргин, О.Я. Кооп, А.М. Храпко, *ЖФХ* **54**, 392 (1980).
34. E. Clementi and H. Popkie, *J. Chem. Phys.* **57**, 1077 (1972).
35. H. Kistenmacher, H. Popkie, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **61**, 799 (1974).
36. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Изд-во АН СССР, Москва, 1945).

37. Л.А. Булавин, *Нейтронные исследования равновесных и кинетических свойств жидкостей*. Диссерт. на соиск. уч.степ. докт. физ.-мат.наук (Киев, 1991).

Одержано 01.07.11

#### ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Л.А. Булавин, И.В. Жиганюк, Н.П. Маломуз, К.Н. Панкратов*

#### Резюме

Исследуется физическая природа подвижности ионов и молекул воды в разбавленных водных растворах электролитов, когда на один ион приходится не меньше пятнадцати молекул воды. Показано, что поведение коэффициентов подвижности молекул воды и ионов, а также коэффициентов самодиффузии молекул воды решающим образом определяется радиусами их твердых оболочек, а не влиянием сетки водородных связей в системе. Установлено, что влияние эффектов гидратации на значения плотности системы и коэффициентов самодиффузии молекул воды не превышает нескольких процентов. На основе микроскопических представлений показано, что отличие в поведении катиона  $K^+$  и аниона  $F^-$ , имеющих одинаковые жесткие радиусы, хорошо согласуется с особенностями межмолекулярного взаимодействия, которая описывается обобщенным потенциалом Стиллинджера–Дэвида.

#### SPECIFIC FEATURES OF MOTION OF CATIONS AND ANIONS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

*L.A. Bulavin<sup>1</sup>, I.V. Zhyganiuk<sup>2</sup>, M.P. Malomuzh<sup>2</sup>, K.M. Pankratov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv  
(2, *Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03022, Ukraine;*  
*e-mail: bulavin@univ.kiev.ua*),

<sup>2</sup>I.I. Mechnikov Odesa National University  
(2, *Dvoryans'ka Str., Odesa 65026, Ukraine;*  
*e-mail: mnp@normaplus.com*),

<sup>3</sup>Odesa National Polytechnic University  
(1, *Shevchenko Str., Odesa 65044, Ukraine*)

#### Summary

The nature of mobility of ions and water molecules in dilute aqueous solutions of electrolytes (at most fifteen water molecules per ion) is investigated. It is shown that the behavior of the mobility coefficients of water molecules and ions, as well as the self-diffusion coefficients of water molecules, are determined by the radii of their hard shells rather than by the effect of the hydrogen bond network. It is established that the influence of hydration effects on the density of the system and the self-diffusion coefficients of water molecules does not exceed several per cent. Based on microscopic concepts, it is shown that the different behaviors of a  $K^+$  cation and an  $F^-$  anion with equal rigid radii are in good agreement with specific features of the intermolecular interaction described by the generalized Stillinger–David potential [1, 2].