Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

О МЕХАНИЗМЕ САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТЯХ И ЕГО ОСОБЕННОСТЯХ У ВОДЫ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 7 IX 1954)

Во многих случаях движение частиц жидкостей (атомов, молекул, ионов) состоит в основном из колебаний около некоторых временных положений равновесия в структуре жидкости и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее — активированных скачков (вращение в настоящей заметке не рассматривается) (1). Такой характер движения частиц (активированные скачки) является следствием наличия в ряде жидкостей значительной упорядоченности в расположении частиц, отмечаемой на кривых радиального распределения атомов. В случае этих жидкостей положения равновесия частиц окружены значительными потенциальными барьерами, и трансляционное движение может совершаться только скачками от одного положения равновесия к другому. К таким жидкостям относится, например, вода. Принято говорить, что частицы жидкости колеблются внутри ячеек, образованных ближайшими частицами, и время от времени перемещаются из одной ячейки в другую (обменивают ближайших соседей). В воде ячейки, в которых колеблются молекулы, составлены из четырех молекул, окружающих выбранную молекулу по вершинам тетраэдра (рис. 1).

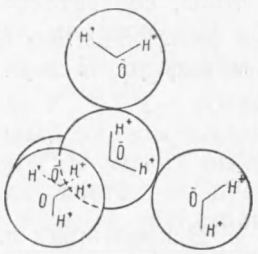


Рис. 1. Ближайшее окружение молекулы в воде

Весьма существенной характеристикой жидкости является среднее время τ, которое частицы проводят в одном положении равновесия (в одной ячейке). Обратная величина, число активированных скачков, совершаемых каждой молекулой в одну секунду, как известно, выражается формулой (2)

$$j = j_0 e^{-q/kT} = j_0 e^{-E/RT}, \qquad (1)$$

где q — энергия активации скачка, $E = Nq$, $j_0 = 2K\nu$, K — коэффициент, ν — частота колебаний молекулы около положений равновесия. По Виртцу (3) $q = q_H + q_L$, где q_L — энергия, требуемая для образования пустого места («дырки») по соседству перемещающейся частицы, и q_H — энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера (при наличии «дырки»). Скачки совершаются в среднем на некоторую длину l — расстояние между ближайшими положениями равновесия частиц в структуре жидкости, равное абсциссе первого максимума кривых радиального распределения («диаметру» молекулы).

Однако описание движения частиц жидкости как колебаний в ячейках и скачков из ячейки в ячейку (даже не говоря о вращении) было бы не полно: за время колебаний τ частицы около одного поло-

жения равновесия (в одной ячейке) ячейка как целое перемещается, так как, будучи подвержена толчкам со стороны окружающих частиц, она совершает броуновское движение. Известно, что коэффициент диффузии или самодиффузии частицы

$$D = \frac{1}{6}\frac{\overline{S^2}}{t}, \qquad (2)$$

где $\overline{S^2}$ — средний квадрат смещения частицы за время t. Легко показать, что средний квадрат смещения частицы, обусловленного только активированными скачками за время t, $\overline{s^2} = jt\overline{l^2}$ [3]. Точно так же нетрудно видеть, что если за это время перемещение ячейки как целого равно B и если $\overline{b^2}$ — средний квадрат перемещения ячейки за время пребывания частицы в одном положении равновесия, то $\overline{B^2} = jt\overline{b^2}$,

$$\overline{S^2} = jt\overline{l^2} + \overline{B^2} \quad \text{и} \quad \overline{S^2} = jt\overline{l^2} + jt\overline{b^2}.$$

Действительно, при образовании средних S^2 и B^2 (скалярные квадраты векторов **S** и **B**) члены $\mathbf{L}_p \cdot \mathbf{L}_q$, $\mathbf{b}_p \cdot \mathbf{b}_q$, $\mathbf{L}_p \cdot \mathbf{b}_q$ $(p \neq q)$ и $\mathbf{L}_p \cdot \mathbf{b}_p$ обращаются в нуль, так как отдельные векторы независимы ($\mathbf{L}_p$ и $\mathbf{b}_p$ — векторы, соответственно, перемещения, связанного со скачком номера p и броуновским движением ячейки за время τ_p между p и $p+1$ или между $p-1$ и p скачками). Подставляя эти значения $\overline{S^2}$ в (2) получим

$$D = \frac{1}{6} j\overline{l^2} + \frac{1}{6}\frac{\overline{B^2}}{t} \quad \text{и} \quad D = \frac{1}{6} j\overline{l^2} + \frac{1}{6} j\overline{b^2}.$$

В некоторых случаях (например, в воде) упорядоченность в расположении частиц жидкости настолько значительна (последовательность максимумов и минимумов на кривых радиального распределения), что даже движение ячейки как целого состоит, вероятно, главным образом, из активированных скачков*. Если скачки ячейки совершаются j_2 раз в секунду на длину l_2, то $\overline{B^2} = j_2 t \overline{l_2^2}$. Пусть $\overline{s^2} = j_1 t \overline{l_1^2}$, тогда

$$D = \frac{1}{6} j_1 \overline{l_1^2} + \frac{1}{6} j_2 \overline{l_2^2},$$

или, используя (1),

$$D = A_1 e^{-E_1/RT} + A_2 e^{-E_2/RT}, \qquad (3)$$

A_1 и A_2 — коэффициенты; индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к скачкам отдельной частицы и ячейки как целого. Доля тех и других скачков в самодиффузии в жидкости определяется соотношением величин E_1, E_2 и A_1, A_2.

Следует особо рассмотреть случай воды. В связи с ее структурными особенностями условия перемещения ячейки отличаются от условий, существующих в жидкостях с более плотной структурой. Ближняя упорядоченность в воде (ее структура) характеризуется рас-

---

* Распространяя предыдущие рассуждения на большее число частиц, чем содержится в ячейке, — сложную ячейку, составленную из ячеек, следовало бы учитывать броуновское движение таких образований. Однако вряд ли здесь имеет смысл говорить о движении как целого образований бо́льших, чем ячейка (во всяком случае используется именно такое приближение: учитывается движение как целого образований, не бо́льших ячейки).

положением молекул, свойственным структуре льда ([4], [5]). Структура льда принадлежит к одной из самых «ажурных» структур. Каждая молекула окружена только четырьми другими ближайшими к ней молекулами (рис. 1). В структуре много пустот, размеры которых даже несколько превышают размеры молекул ([4]).

Наличие вблизи каждой молекулы воды пустот приводит к тому, что для осуществления скачков молекул по ряду направлений не требуется образования «дырок». Нетрудно видеть, что такие направления существуют и для скачков ячейки как целого (особенно легко это обнаружить на модели структуры льда). На рис. 2 стрелками, исходящими из положения равновесия молекулы (стрелки исходят, например, из положения равновесия верхней молекулы рис. 1), показаны возможные при данной структуре направления скачков ячейки. Числа у стрелок обозначают число «дырок», необходимых для соответствующего скачка (направление стрелки с цифрой 3 совпадает с направлением оси c). Видно, что для перемещения ячейки 7 направлений не требуют образования «дырок» (смещения молекул в пустоты). Очевидно, что при самодиффузии в воде, главным образом, и осуществляются смещения отдельных молекул и ячеек в направлениях, не требующих образования «дырок» (вероятность скачков в других направлениях содержит множитель $e^{-q_L/kT}$, $e^{-2q_L/kT}$ или $e^{-3q_L/kT}$, тогда как для направлений, не требующих образования «дырок», эти экспоненциальные множители обращаются в 1; q_L для воды не может быть мало). Именно с тем, что самодиффузия в воде совершается по пустотам структуры, связано отрицательное значение объема активации самодиффузии $\Delta V^{\neq}$, найденное при изучении зависимости коэффициента самодиффузии воды от давления с применением в качестве индикатора $H^1H^3O^{16}$ ([6]): смещение молекул из положений равновесия в пустоты структуры приводит к частичному заполнению пустот, что не может не привести к уменьшению объема. Таким образом, в воде, вследствие наличия в ее структуре пустот, как в энергии активации самодиффузии отдельной молекулы, так и в энергии активации для ячейки, члены q_L не имеют существенного значения.

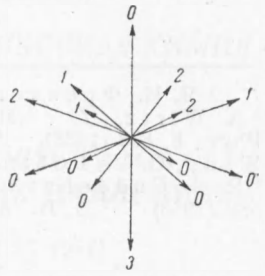


Рис. 2. Направления смещений ячейки в структуре льда

Нетрудно видеть, что в обоих случаях (для молекулы и для ячейки) составляющие энергии активации, связанные с преодолением потенциального барьера, равны. Действительно, при перемещении ячейки скачок совершают четыре молекулы (центральная молекула пребывает в положении равновесия). Соответственно q_{H2} (для ячейки) в 4 раза больше, чем q_{H1} (для отдельной молекулы), однако при расчете на моль составляющие энергии активации оказываются равными: $E_{H2} = 4E_{H1}$, $E_{H2}/4RT = E_{H1}/RT$ ([7]). Индексы $H1$ и $H2$ относятся, соответственно, к молекуле и ячейке. Итак, в воде энергии активации самодиффузии для отдельной молекулы и для ячейки при расчете на моль (E_1 и E_2) можно приближенно принять равными, и соотношение (3) записывается

$$D = A_1 e^{-E/RT} + A_2 e^{-E/RT} = A e^{-E/RT}.$$

Следует отметить, что расстояние от центров пустот структуры льда до центров окружающих их молекул близко к расстоянию между ближайшими молекулами ([4]), и поэтому можно принять, что скач-

ки ячеек, как и отдельных молекул, совершаются в среднем на одинаковое расстояние l.

Изложенный подход к самодиффузии в жидкостях может быть использован при изучении гидратации ионов в водных растворах. При этом существенными оказываются рассмотренные особенности воды.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. [2] K. Wirtz, Zs. Naturforsch., **3a**, 672 (1948). [3] M. J. Polissar, J. Chem. Phys., **6**, 833 (1938). [4] О. Я. Самойлов, ЖФХ, **20**, 1411 (1946). [5] Jui Hsin Wang, C. V. Robinson, I. S. Edelman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 466 (1953). [6] R. B. Cuddeback, R. C. Koeller, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., **21**, 589 (1953). [7] В. И. Архаров, ЖТФ, **24**, 375 (1954).