

水溶液纳米簇模型对水溶液性质的理解探讨

马 伟* 谭大志 孟长功
(大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116033)

摘要: 针对大学化学中的水溶液平衡问题, 在宏观热力学分析的基础上结合现代科学发展对水溶液纳米簇进行了结构研究和模型的科学验证, 引入微观结构分析, 增强学生在原子、分子层面上对水溶液性质的理解, 保证教学的先进性。

关键词: 纳米簇; 水溶液; 依数性; 化学平衡

中图分类号: O6; G64

The Study and Understanding of Properties of the Aqueous Solution Based on the Aqueous Nanocluster Model

MA Wei* TAN Da-Zhi MENG Chang-Gong
(College of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116033, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: The aqueous nanocluster model was discussed in addition to the thermodynamic analysis to enhance the understanding of the chemical property of aqueous solution at the atomic and molecular level and increase the advancement of teaching.

Key Words: Nanoclusters; Aqueous solution; Colligative properties; Chemical equilibrium

1 引言

普通化学及实验是大学工科专业必修的公共基础课之一, 是培养现代化工程技术人员合理知识结构和技能必不可少的一门课程。课程主要目标有两个: (1) 在原子、分子层次上基于化学本质对客观的物质世界有一个正确的认识; (2) 在学生掌握化学家思考和解决问题的基本方法的基础上, 结合本学科在将来事业发展中的应用, 与化学融合、创新交叉出新的学科^[1]。在教学中学生首先接触的稀溶液依数性的概念, 是130多年前科学家从研究溶液的大量实验中归纳得出的, 包括1886年荷兰化学家 van't Hoff 提出的范特霍夫定律($\Pi = cRT$), 1887年法国物理学家 Raoult 提出的拉乌尔定律($p_A = X_A p_A^0$)。之后的溶液酸碱平衡、沉淀溶解、配合物平衡更多依据宏观热力学的理解。在溶液理论方面先后出现了阿累尼乌斯电离学说(1887年)、德拜休格尔离子互吸理论、卜耶隆离子缔合理论以及后来的离子水化作用理论。国内外大多数大一化学教材中很少涉及对溶液的微观知识的介绍, 而溶液尤其是水溶液是大学化学中的重要研究对象, 对其正确的讲解, 可以使學生掌握稀溶液依数性和溶液平衡的概念、公式和应用。同时可以结合现代科学发展和相关研究进展进行微观结构介绍, 强化分子水平上的理解。

稀溶液的沸点升高和凝固点降低是蒸气压下降的结果, 大多数教科书上常用水和水溶液的相图

*通讯作者, Email: chmawv@yahoo.com

(图1)做说明。图1中关于水的相图的三线、三面和一点可给学生相平衡的概念。溶质在水中的溶解过程,首先是溶质在水中的扩散作用,依据氢键的作用形成水合离子,在溶质表面的分子或离子开始溶解,进而扩散到水中。这一过程是动态过程,分子或离子不断地运动带来宏观上的平衡。实际溶液看上去是均匀的一相,但分子水平上却是不均匀的,图2所示的离子平衡构成了实际溶液中的纳米簇结构^[2]。

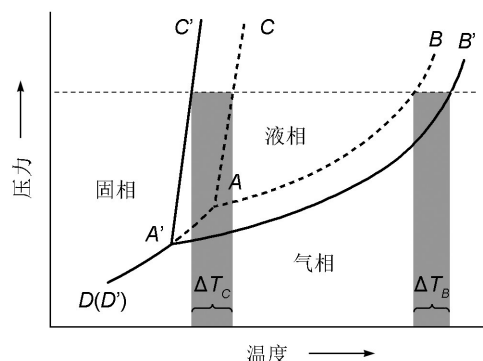


图1 水的三相平衡图

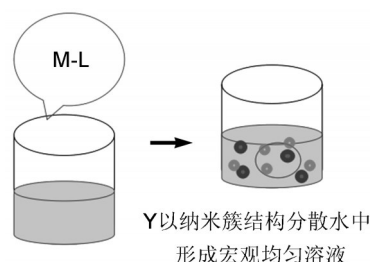


图2 纳米簇结构形成图示

2 微观溶液模型——团簇或纳米簇与科学验证

蒸气压是分子间作用力的“标尺”,液态之所以有别于固态和气态,一方面分子间作用足够强,另一方面又不像固体那样强,具有独有的多样性分子间作用;物理变化没有化学键层次上的变化,化学键常见的核间距离为0.1–0.2 nm,而分子间相互作用力的典型距离为0.4–0.5 nm,仅限于分子间作用力方面。分子间的作用很大程度上受到周围分子的约束,可以理解为电磁相互作用,原因在于分子尺度上电荷分布不均匀。对于依数性的理解首先从概念上要注意几个关键点:(1)难挥发的;(2)难溶非电解质;(3)稀溶液。难挥发基本上可以定义大分子,难溶的非电解质根据相似相溶原理,溶剂与溶质键的极性是不同的,因此,分子间的作用加强了诱导作用。说明稀溶液在一定程度上是存在偏差的,当然我们也发现这一定理对于电解质也是适用的,尤其是电解质水溶液体系。

水分子氧原子的半径为0.14 nm,氢原子的半径为0.12 nm,H—O共价键键长为0.09572 nm,氢原子与电负性较大的氧原子形成共价键,分子中的3个原子并不排列在一条直线上,而是具有一定的夹角,H—O—H之间的键角为104.52°。团簇(clusters)是介于原子、分子与宏观物质之间的新层次的物质结构,是各种物质由原子、分子向凝聚态物质转变的过渡状态,也可以说原子、分子团簇代表着凝聚态物质的初始状态^[3]。溶质分子或溶解部分的离子在水溶液中不是裸露的,而是被若干水分子包围着,周围有较高的电场强度。据计算:半径为200–300 pm的一价金属离子,其表面的电场强度约为 $10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$,这样大的电场强度足以和水分子的偶极相互作用。由于水分子上的氧有孤电子对,它可与金属离子配位生成水合离子。水合离子结构可用Frank和Wen提出的水化分层模型来解释。其模型示意图可描述为溶质周围的第一层是直接“与溶质粒子”离子键合的水,与离子靠配位键结合,称为配位水,也称作内层水或化学水化层,它以一定次序排列在金属离子的周围。第二层中水分子往往以氢键、范德华力或静电引力与配位水分子联结,排列在它的外层,称为外层水,或物理水化层。外层水的有序程度和数目,随着金属离子的电荷、半径等性质变化。同外层水相邻的最外层为水的本体,其水分子基本上不受“溶质粒子”电场的影响,而保持原来的结构不受破坏。可见,难溶的非电解质可以视为一定特性的“粒子”,所形成的纳米簇外围构成与溶液相对稳定的体系,而内层的“纳米簇”因大小和电荷的不同存在一定差异,具有一定的弹性和动态变化,但不包括电子的迁移,因此,在一定程度上不影响溶液的物理性质,即溶液的依数性,而对于溶解-沉淀平衡以及配位平衡也是一个动态的过程。

当然, 学生常常提出这样的疑问, 团簇或纳米簇理论是否有科学的验证或是如何验证, 事实上对水团簇研究实验近年已取得较大的进步。极性也是非电解质分子的本性之一, 受分子极性的影响, 不同分子间的 van der Waals 力也不相同, 极性分子和极性分子之间以较强的取向力为主进行相互作用。各种传统的测试手段如表面张力、电导率以及现代化的实验分析方法, 如红外光谱、拉曼光谱、核磁共振、透射电子显微镜、小角 X 射线衍射(SAXS)、同步辐射源扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)、飞秒激光等都被用来进行水团簇结构的研究, 这些不同方法反映了不同分子水平的液态水的微观结构。Machida 等^[4]利用不同介质对水分子进行束缚, 可以大概确定水体中不同形式水分子簇的数目, 这些研究为利用核磁共振研究水的微观结构进行了有益的尝试。理论研究发现, 水分子团簇越大, 氧核周围形成的氢键平均数目就越多, 质子对氧的耦合就越强烈, 能级上粒子的寿命就越短, 谱线就越宽, 因此核磁共振的半峰宽可以反映液态水团簇结构的相对大小。热中子流是被固体、液体或气体中的原子散射引起的衍射现象, 用于研究物质(金属)的微观结构。中子衍射和 X 射线衍射相比较, 最主要的差别是相干散射因子与辐射波数 s 和散射原子的原子序数 Z 、原子质量数 A 之间存在不同关系。中子衍射对水分子中氢原子相对位置及其在空间的取向是极为敏感的。与 X 射线衍射结果比较, 中子衍射结果增加了 H-H、H-O、H-C、H-A 等 4 项相互作用(C 表示阳离子, A 表示阴离子)。Badyal 等^[5]探讨了 CaCl_2 溶液中浓度对水合离子结构的影响。发现 Ca^{2+} 第一水合层的水合数基本不随溶液浓度变化而改变, 水合数维持在 7 左右; $\text{Ca}-\text{O}$ 距离亦不随浓度变化。其他的研究者利用有机物与水体系不同的比例进行研究也证实了纳米簇结构的存在。

荷兰 Bakker 小组^[6]采用飞秒激光泵浦-探测光谱技术(femtosecond pump-probe spectroscopy), 是一种以脉冲形式运转的激光, 持续时间非常短, 只有几个飞秒, 一飞秒相当于 10^{-15} 秒, 也就是 1/1000 万亿秒, 可将其应用于观察分子的振动和转动过程。水是以分子团的结构存在的, 水分子间依靠氢键形成的分子团簇稳定存在时间只有 10^{-12} 秒左右, 是一种动态结合, 既不断有水分子加入某个水分子团, 又有水分子离开水分子团。

3 总结与展望

纳米簇的存在使分子间的距离缩小, 相互间的作用力与距离的 6 次方成反比, 无疑强化了分子间的作用力; 纳米簇存在内外层的结构, 尽管没有电子迁移, 但电子云更易变形, 导致了偶极矩的增加。引入不同的键, 增加了极性键与非极性键间的作用; 无论是电解质还是非电解质, 都存在依数性, 变化大小取决于溶剂的特性, 主要由溶剂分子间作用力决定。如果分子间的距离足够小, 每个分子每一瞬间都能受到周围其他分子产生电场的影响。从沸点上升和凝固点下降的系数可以看出, 水溶液中因为有很强的氢键作用, 因此体现出相对较小的影响, 而对于电解质的溶液平衡过程氢键的作用更为明显。

对水溶液纳米簇结构的研究目前通过量子化学计算探讨的比较多, 但从实验验证方面因为不同的体系具有不同的特点, 深入的理解和证明具有一定的难度, 希望更多人有兴趣投入到其中, 进一步探索未知的微观世界。

参 考 文 献

- [1] 孟长功. 大学普通化学. 第 6 版. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [2] 彭笑刚. 物理化学讲义. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [3] 王广厚. 物理学进展, **1994**, *14* (2), 121.
- [4] Machida, Y.; Kuroki, S.; Kanekiyo, M.; Kobayashi, M.; Ando, I.; Amiya, S. *J. Mol. Struct.* **2000**, *554* (1), 81.
- [5] Badyal, Y. S.; Barnes, A. C.; Cuellar, G. J.; Simonson, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (52), 11819.
- [6] Kropman, M. F.; Bakker, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 9135.