

## STRUCTURAL AND DYNAMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

A. N. GLEBOV,  
A. R. BUDANOV

*This article is a brief update of studies in dynamic properties of water and aqueous electrolyte solutions. Characteristic motions, correlation times and methods of their experimental observation are considered. Theory of aqueous electrolyte solutions in its present state is discussed. Influence of dynamic properties of solution on chemical reactions rates is shown.*

**Приведен краткий обзор современного состояния исследования динамических свойств воды и водных растворов электролитов. Рассмотрены характерные движения, времена корреляции и экспериментальные методы для их наблюдения. Обсуждается современное состояние теории водных растворов электролитов. Показано влияние динамических свойств раствора на скорости химических реакций.**

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Н. ГЛЕБОВ, А. Р. БУДАНОВ

Казанский государственный университет

Вода стала во всех языках синонимом изменчивости, текучести, непостоянства. Именно движение, новые и новые меняющиеся подробности привлекают нас, когда мы любуемся журчащим ручьем, струящимся водопадом, морским прибоем. Вода является также символом изменений в состоянии покоя. Действительно, нельзя дважды войти в одну и ту же реку. Движение — неотъемлемое свойство материи. Невозможно остановить вечное движение молекул воды. Заморозим ее, превратим в лед — останутся колебания вокруг равновесных положений в узлах кристаллической решетки. Охладим до абсолютно нуля — квантовые свойства частиц сохранят возможность туннельных переходов через потенциальные барьеры, на преодоление которых, казалось бы, не хватает энергии. Однако сначала мы попытаемся увидеть в этой картине движения постоянные, неизменные черты, то есть описать структуру воды. Это сложная задача, до конца не решенная до сих пор. А почему так произошло, мы узнаем из следующего раздела.

### МНОГО СТРУКТУР — ХОРОШИХ И РАЗНЫХ

Многие ученые предлагали самые разнообразные структуры жидкой воды, отличающиеся в существенных чертах. Поэтому понятно, почему мы будем говорить о разных структурах. А что имеют в виду, когда говорят, что структура “хорошая”? Очевидно, что это та структура, которая лучше всего объясняет наблюдаемые свойства воды. И здесь нас ждет сюрприз — забегая вперед, скажем, что структуры, пригодной для объяснения всех наблюдаемых свойств воды, не придумали до сих пор. Это связано главным образом с тем, что свойства воды необычны, во многих отношениях вода — просто уникальное вещество. Какие же свойства в первую очередь нужно объяснить при создании моделей структуры?

Во-первых, это аномальные зависимости плотности от температуры (максимум плотности при 4°C), во-вторых, уменьшение плотности при замерзании. Даже те вещества, у которых эти свойства встречаются по отдельности, можно буквально пересчитать по пальцам, а вместе они, пожалуй, совпали только у воды. Это совпадение особенно важно для рыб (иначе водоемы зимой промерзали бы до дна), да и для всех других живых организмов, потому что определяет существенные характеристики климата

Земли. Более подробно это рассмотрено в [1]. Необычна зависимость теплоемкости воды от температуры (минимум при 35°C), да и само значение теплоемкости (4,2 Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) намного больше, чем у обычных жидкостей. Это тоже очень важно для жизни (недаром мы стремимся поддерживать температуру своего тела около минимума теплоемкости), но роль этого в физиологии теплокровных животных еще не выяснена до конца. Вязкость воды, в отличие от других жидкостей, в интервале температур до 30°C возрастает с повышением давления. Нужно объяснить и температурную зависимость магнитной восприимчивости воды (также аномальную), при этом желательным было бы разобраться и с “неожиданной” (омагниченной, “полимерной”, “живой”, “мертвой”, свежетапой и т.д.) водой, которая и накипь растворяет, и все болезни лечит, но свойства которой не объяснены теоретически.

Очевидно, что такими необычными свойствами должна обладать жидкость очень необычной структуры. Довольно давно стало ясно, что свойства воды можно объяснить, исходя из того, что вода — *ассоциированная жидкость*, молекулы которой связаны сильными химическими взаимодействиями. Краткий исторический обзор мы начнем с начала XX века не потому, что раньше не было сделано ничего существенного в понимании структуры воды, а потому, что в прошлом веке гениальные догадки часто сочетались с ошибками и заблуждениями. Кроме того, их рассмотрение уже сделано, например, В.В. Синюковым [2, 3]. В 1904 году австралийский физик Уильям Сазерленд пришел к выводу, что жидкая вода построена из частиц (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и т.д. и назвал их дигидролем, тригидролем, тетрагидролем и т.д. Эта так называемая *гидрольная теория* строения воды привлекала своей простотой и позволяла объяснить, хотя и с некоторыми натяжками, многие свойства воды. Однако экспериментально определить количество молекул воды в полигидроле не удавалось, и различные исследователи стали строить модели, произвольно выбирая частицы, содержащие до нескольких десятков молекул воды. Нужен был новый метод определения структуры веществ и он появился немного позже — это была дифракция рентгеновских лучей.

Первоначально методом дифракции рентгеновских лучей, или *рентгеноструктурного анализа*, была исследована структура кристаллических твердых тел, установлена симметрия и расположение атомов в элементарной ячейке. Была исследована и структура кристаллов обычного льда (сейчас известно еще 8 различающихся по геометрии структур, которые реализуются при больших давлениях). Оказалось, что каждый атом кислорода (следует заметить, что рентгеновские лучи рассеиваются тем сильнее, чем больше электронов в атоме, и практически не рассеиваются на атомах водорода, содержащих только один электрон, поэтому атомы водорода “невидимы” в рентгенографических структурах) окружен

четырьмя соседями, образуя гексагональную пространственную сетку (рис. 1). Стало понятно, почему лед легче воды — ведь упаковка молекул далека от самой плотной, в которой каждый атом может быть окружен двенадцатью соседями.

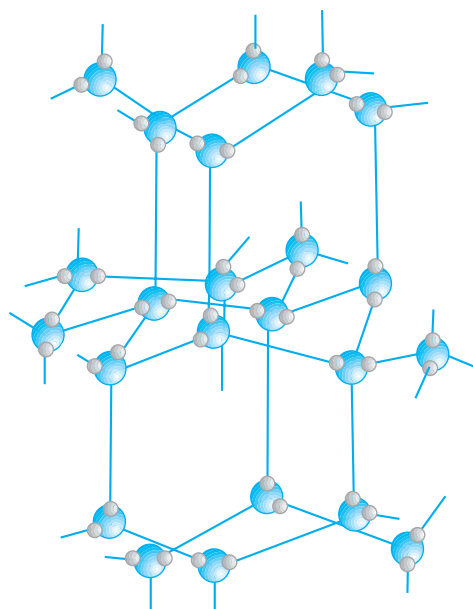
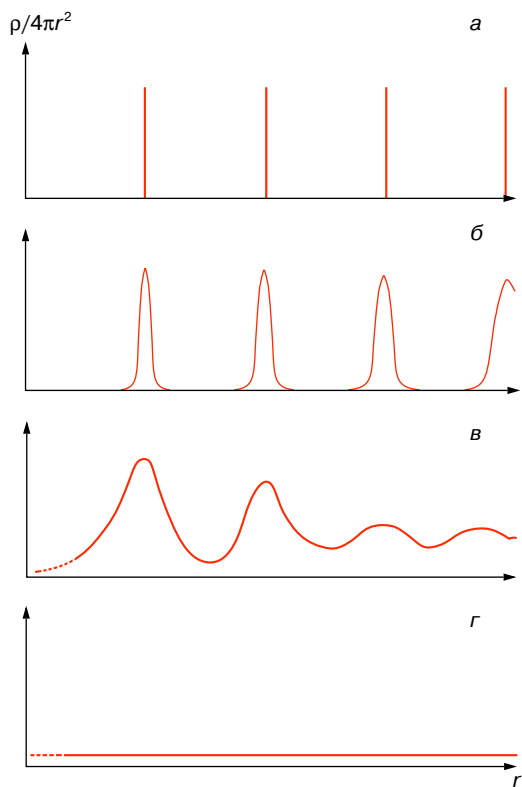


Рис. 1. Структура льда.

Исследовать при помощи дифракции рентгеновских лучей жидкости стали позднее, и вода была одной из первых, исследованных Питером Дебаем в 1930 году. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что вода — довольно упорядоченная жидкость, молекулы которой связаны водородными связями. Наличие ближнего порядка в жидкости иллюстрирует рис. 2, где показаны так называемые *парные функции корреляции* (по оси ординат отложена плотность вероятности нахождения молекулы на данном расстоянии, разделенная на объем слоя). Этот довольно неожиданный результат был не сразу принят учеными — ведь в то время господствовала привлекательная из-за своей простоты теория непрерывности газового и жидкого состояния Ван-дер-Ваальса, которая не находила качественного различия между газами и жидкостями. Однако наличие ближнего порядка неопровержимо подтвердилось все новыми и новыми экспериментальными данными и встал вопрос о нахождении подходящей модели для их описания.

Одну из первых таких моделей предложили Дж. Бернал и Р. Фаулер. Они предположили, что четыре ближайших соседа, характерные для льда, сохраняются и в жидком состоянии, причем эти соседи связаны направленными к углам тетраэдра *водородными связями*. К сожалению, важный и интересный



**Рис. 2.** Парные функции корреляции: *а* – идеальный кристалл при 0 К, *б* – реальный кристалл, *в* – жидкость, *г* – газ.

вопрос об образовании водородных связей не может быть рассмотрен здесь подробно, и мы укажем только литературу [4, 5]. С ростом температуры некоторые молекулы отрываются от тетраэдрического каркаса, образуя структуру с более плотной упаковкой. Это представление о двух структурах, имеющих в жидкой воде, было основополагающим вкладом, сохранившимся во всех последующих теориях.

Лайнус Полинг, изучив строение клатратов, соединений воды с атомами инертных газов, предположил, что в додекаэдрическую полость, образованную молекулами воды, могут помещаться не только атомы инертных газов, но и сами молекулы воды. Это представление послужило началом так называемых *клатратных моделей* жидкой воды. Более естественным является предположение, что полости, имеющиеся в твердом льде, сохраняются и при плавлении. Первую из подобных моделей предложил О.Я. Самойлов. С ростом температуры происходит заполнение этих полостей и разрушение льдоподобной структуры молекул воды.

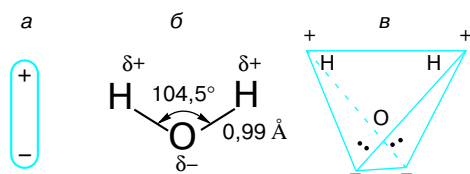
Все предложенные до сих пор модели структуры воды можно условно разделить на пять групп: 1) непрерывные модели, 2) двухструктурные модели, 3) модели с заполнением пустот, 4) кластерные

модели, 5) модели ассоциатов [3]. Некоторые модели сочетают в себе черты разных групп. Как заметил Р. Хорн, ни одна из теорий не является вполне удовлетворительной, и ни одна не лишена доли истины. Так возможно ли вообще создать окончательную модель воды, которая устроила бы всех исследователей и объяснила бы все свойства? Обилие самых разнообразных моделей говорит, видимо, против этого. Тем не менее, некоторые ученые считают наиболее перспективным сочетание идеи о заполнении пустот с идеей о кооперативном характере водородных связей. Возможно, такая модель будет построена в будущем. Однако разнообразие моделей наводит на мысль, что причина разногласий довольно глубока. Может быть, она заключается в том, что разные ученые по-разному представляют себе даже отдельную молекулу воды?

## МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Современная квантовая химия может с высокой точностью рассчитать свойства молекулы воды. Однако эти расчеты настолько сложны, что часто приходится прибегать к упрощениям, так сказать, заменять точное изображение молекулы карикатурой на нее. Понятно, что чем грубее и упрощеннее картина, тем больше существенных деталей может потеряться, но и анализ такой картины намного легче. Поэтому мы начнем с самой простой модели, отражающей только одно, но самое важное свойство — молекулы воды полярны, они обладают постоянным дипольным моментом. Это свойство отражает модель — твердый стержень, концы которого несут соответственно положительный и отрицательный заряд (рис. 3а). Из такого грубого приближения можно делать только самые общие качественные выводы. Очевидно, что молекулы будут ориентироваться так, что положительные концы будут ближе к отрицательным, к катионам молекулы воды предпочтительно ориентируются отрицательным концом, к анионам — положительным. Вот, пожалуй, и все. Однако уже следующая степень приближения (рис. 3б) позволяет понять многие особенности жидкой воды. Два атома водорода, имеющие частичные положительные заряды, могут по-разному ориентироваться в пространстве, образуя водородные связи и все те структуры, о которых говорилось в предыдущем разделе.

Молекула воды содержит 10 электронов (8 электронов атома кислорода и по одному — атомов водорода); два из них образуют внутреннюю 1s-оболочку кислорода и не участвуют в образовании химических связей. Остальные восемь находятся на  $sp^3$ -гибридных орбиталях, направленных к вершинам тетраэдра (вспомним, что молекула воды изоэлектронна молекуле метана). Две орбитали перекрываются с 1s-орбиталями водорода, образуя химические связи, две остаются неподеленными. Из-за неравноценности орбиталей тетраэдрическая структура искажается.



**Рис. 3.** Модели молекулы воды. а – грубейшая; б – плоская; в – тетраэдрическая (Н. Бьеррума).

Так как неподеленные электронные пары отталкиваются друг от друга сильнее, то угол Н–О–Н уменьшается с тетраэдрического 109,5° до ~105°. Поэтому Н. Бьеррум предложил модель воды (рис. 3в), в которой четыре точечных заряда оказываются в вершинах тетраэдра, а их величины и расстояния между ними подобраны так, чтобы воспроизвести известный дипольный момент молекулы воды в газовой фазе. Это одна из наиболее удачных моделей, предсказывающая многие свойства молекулы. Ее недостатки связаны с тем, что она, как и все предыдущие, жесткая, то есть все расстояния и углы в ней фиксированы. Это может оказаться удобным, когда мы отказываемся рассматривать колебания молекул, но нам необходима и модель, пригодная для рассмотрения колебаний, в которой атомы связаны как бы не твердыми стержнями, а пружинками, которые могут изгибаться и растягиваться. Такие модели были предложены многими учеными, а наиболее употребительная – модель Боппа–Янсо–Хайнцингера. Эти модели наглядно изобразить трудно, так как гибкая молекула “фигуры не имеет”, все ее геометрические параметры непостоянны. На самом деле такие модели представляют собой набор формул, описывающих силы взаимодействия между атомами и используемых в компьютерных расчетах поведения молекул воды. Такие расчеты стали возможными только с появлением быстродействующих компьютеров. Теперь ученые могут на дисплее увидеть “мультифильм”, показывающий движения молекул воды и сравнить эту картину с той, которая получается экспериментально [6]. Ведь исследование воды физико-химическими методами тоже дает информацию, прямую или косвенную, о движениях молекул в жидкости. Однако эта информация может оказаться недостаточной, и дело здесь в принципиальных ограничениях различных методов, которые мы обсудим ниже.

## ШКАЛА ЯВЛЕНИЯ И ШКАЛА МЕТОДА

Действительно, прежде чем рассматривать движения молекул, остановимся на методах их наблюдения. Понятно, что любой экспериментальный метод связан с каким-либо воздействием на объект изучения и измерением отклика. Это воздействие всегда занимает какой-то промежуток времени. Какое это имеет значение при изучении динамических свойств? Понять это поможет аналогия с фотоаппа-

ратом, который, в общем, тоже представляет собой довольно сложный физический прибор, позволяющий исследовать самые разнообразные явления. Известно, что изображения быстро движущихся объектов на фотографиях размываются, становятся нечеткими. Многие также знают, что при большой выдержке движущиеся объекты вообще исчезают с фотографий. Фотографические пейзажи и видовые снимки прошлого века безлюдны, ведь снимки делали с выдержкой около часа. Так и любой экспериментальный метод “не видит” тех движений, которые быстрее, чем время наблюдения этого метода; говорят, что такие движения “усредняются”. Люди на фотографиях с большой выдержкой тоже не исчезают, а “усредняются” с пустым местом, занимавшим данную часть снимка больший промежуток времени.

Характерное время метода, как говорят, его “шкала”, определяется физическим явлением, лежащим в его основе, и не может быть существенно изменено. Поэтому в дальнейшем, когда мы будем рассматривать различные движения, то остановимся подробнее и на методах их наблюдения. В зависимости от шкалы метода мы можем выделить несколько уровней движения молекул воды. Очень большая группа методов [7] связана с воздействием на вещество электромагнитного излучения – от радиоволн (микроволновая спектроскопия) через видимый свет до рентгеновского и гамма-излучения. Энергия излучения через известное *соотношение неопределенностей Гейзенберга* связана с временем жизни соответствующего возбужденного состояния. Для самых коротких лучей, которые, казалось бы, должны давать “моментальные фотографии” молекул, появляется другое ограничение – сигнал нужно очень долго накапливать, и хотя каждое взаимодействие вещества с квантом излучения происходит очень быстро, но за время съемки спектра множество таких взаимодействий в самых разных состояниях усредняется.

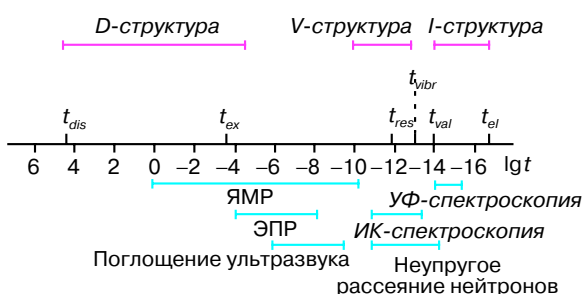
## ВРЕМЯ И ДВИЖЕНИЕ

Как уже отмечалось, движения молекул воды настолько сильно различаются по характерным временам, что трудно сравнивать их с чем-либо наглядным. Самые быстрые движения – это движения электронов, много (в тысячи раз) более тяжелые ядра примерно в такое же число раз медлительнее. Поэтому за единицу времени на “молекулярных часах” можно принять период обращения электрона на первой борновской орбите, равный  $1,5 \cdot 10^{-16}$  с (0,15 фс, фемтосекунд). Движения электронов, их энергетические переходы также совершаются за время порядка фемтосекунд. Их можно увидеть методом *ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии*. Следующие по характерному времени движения – это колебания и вращения с характерными временами  $10^{-14}$  –  $10^{-13}$  с. Их можно увидеть методом *инфракрасной (ИК)*



спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеивания. Наличие ближнего порядка приводит к тому, что молекулы воды в жидком состоянии не могут двигаться свободно, а осциллируют около положений равновесия в узлах квазикристаллической решетки с периодом около  $10^{-13}$  с и только иногда совершают скачки к новому положению равновесия в другом узле. Молекула воды находится в узле квазикристаллической решетки в среднем  $3 \cdot 10^{-12}$  с и успевает совершить несколько десятков осцилляций. Приблизительно столько же времени сохраняется и водородная связь. Эти и более медленные движения можно наблюдать методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Время протонного обмена равно  $3,8 \cdot 10^{-4}$  с, время спонтанной диссоциации молекулы воды  $4 \cdot 10^4$  с. Поэтому, рассматривая данные, полученные тем или иным методом, вводят три структуры, характерные для молекул воды. Во-первых, это *мгновенная*, или *I-структура* (от англ. instantaneous – мгновенный), которая представляет собой как бы мгновенный слепок молекулы воды, “моментальную фотографию”. Во-вторых, это *колебательно-усредненная*, или *V-структура* (от англ. vibrational), наблюдаемая при помощи ЯМР и микроволновой спектроскопии, которые “не видят”, усредняют более быстрые колебательные движения. В-третьих, это *диффузионно-усредненная*, или *D-структура* (от англ. diffusional). Ее можно исследовать, например, методом ЯМР. Схематически шкала различных методов и движений показана на рис. 4, где через  $t_{el}$  обозначен период вращения электрона на первой боровской орбите,  $t_{val}$  – период валентных колебаний молекул,  $t_{vibr}$  – период осцилляций молекул около положения равновесия,  $t_{res}$  – время пребывания молекул в узле квазикристаллической решетки воды,  $t_{ex}$  – время протонного обмена,  $t_{dis}$  – время спонтанной диссоциации воды ( $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ ).

Таким образом, динамику движения молекул можно исследовать разными методами, которые дополняют и проверяют друг друга, поэтому в настоящее время динамические свойства воды установлены достаточно точно. Однако абсолютно чистой воды в природе не бывает – она всегда содержит

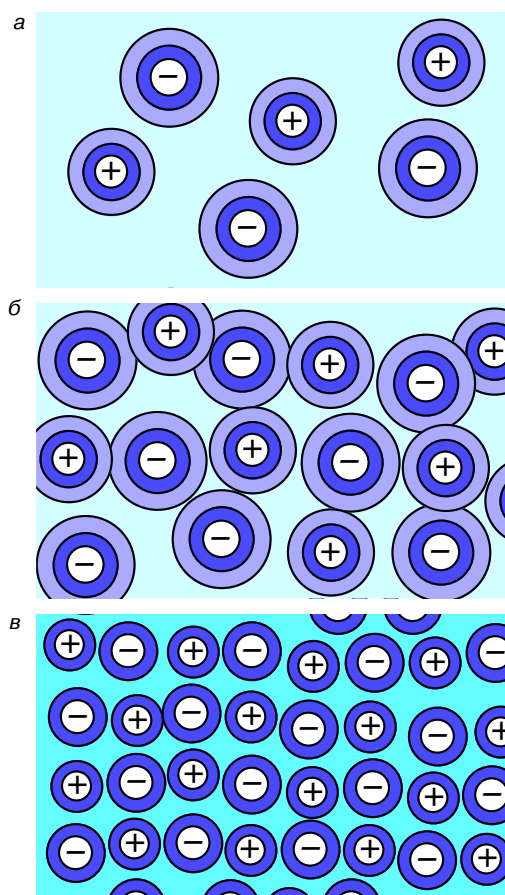


**Рис. 4.** Движения молекул воды и экспериментальные методы их наблюдения. ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

примеси, растворенные газы и соли. Как наличие посторонних ионов отражается на структуре и динамике воды?

## ВОДА И СОЛЬ

Наличие примесей очень сильно изменяет свойства воды. Вокруг каждого иона образуется *гидратная оболочка*, молекулы воды в которой упорядочены по-другому, чем в объеме раствора. В очень разбавленном растворе можно считать, что структура основной массы раствора остается неизменной с отдельными включениями ионов (рис. 5а). Будем увеличивать концентрацию, тогда доля объемной воды будет уменьшаться и наступит момент, когда она уменьшится практически до нуля – эта концентрация называется *границей свободной гидратации* (рис. 5б). При дальнейшем увеличении концентрации соли молекул воды уже не будет хватать даже на построение полных гидратных оболочек, наконец, наступит момент, когда вся вода в растворе находится в непосредственном контакте с

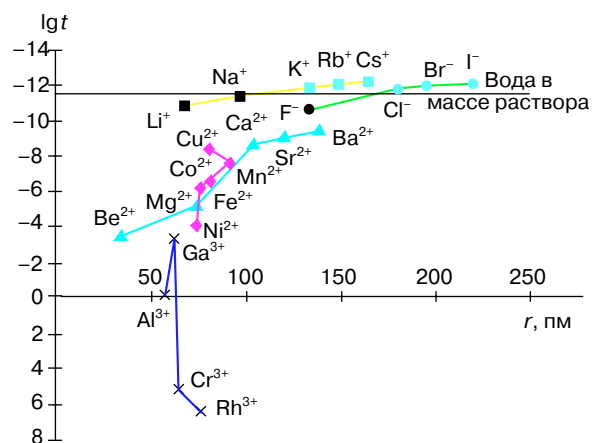


**Рис. 5.** Модели растворов электролитов: а – разбавленный раствор; б – граница свободной гидратации; в – концентрированный раствор.

ионами — это *граница полной гидратации*. Понятно, что структура такого раствора может сильно отличаться от структуры чистой воды. Рентгенографические исследования показали, что она оказывается похожей на структуру соответствующего твердого кристаллогидрата (рис. 5в). Такое расположение молекул называется *сиботактическим состоянием* (сиботактический state, термин предложен Г. Стюартом). При более низких концентрациях, вплоть до границы свободной гидратации, наряду с объемной водой сохраняются так называемые сиботактические группы или сиботактические области раствора. Поэтому теория концентрированных растворов не может быть получена введением каких-либо поправок в теорию разбавленных растворов электролитов Дебая—Хюккеля. Полная структурная перестройка при достижении границы полной гидратации требует, чтобы такая теория создавалась на принципиально иных постулатах [3].

Изменение структуры раствора сопровождается и изменением его динамических свойств. Важные идеи о влиянии ионов на подвижность окружающих молекул воды были высказаны О.Я. Самойловым. В действительности время жизни молекул воды в первой гидратной оболочке иона может быть как больше, так и меньше, чем время жизни молекулы воды в определенном узле решетки чистой (или объемной) воды. Так, среди ионов щелочных металлов при комнатной температуре  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  характеризуются временем жизни молекул в гидратной оболочке больше, а  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  — меньше, чем в чистой воде. В связи с этим удачным представляется термин “*структурная температура раствора*”, предложенный Берналом и Фаулером. Действительно, температура — это мера хаотического теплового движения молекул. Если обмен молекул воды замедляется по сравнению с чистым растворителем, то говорят, что структурная температура ниже, чем действительная, если ускоряется, — то выше. Так же как и обычная температура, структурная температура — один из факторов, влияющих на скорость протекания химических процессов в растворе.

Если молекула воды “задерживается” в непосредственной близости иона меньше времени, чем в объеме раствора, то это можно представить как наличие какой-то отталкивающей силы, поэтому говорят, что такие ионы гидратированы *отрицательно*, то есть взаимодействие их с молекулами воды слабее, чем молекул воды друг с другом. Понятно, что для того, чтобы иметь отрицательную гидратацию, ионы должны обладать малым зарядом и большим ионным радиусом, так, как это обстоит у ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Среди двух- и трехзарядных катионов металлов отрицательно гидратированных мало (только некоторые ионы редкоземельных металлов — из-за большого радиуса и большого числа молекул воды в первой координационной сфере), так как почти все они очень сильно взаимодействуют с молекулами воды (рис. 6).



**Рис. 6.** Времена жизни молекул воды в первых гидратных оболочках в зависимости от радиусов ионов.

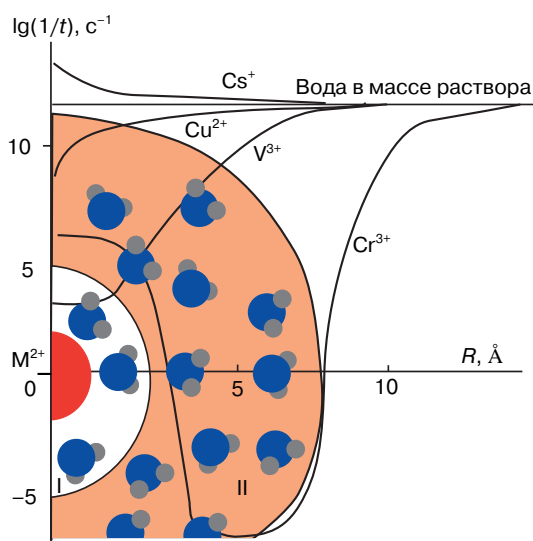
Однако от общей зависимости есть отклонения. Это связано с тем, что, помимо, по существу, электростатического взаимодействия, в случае ионов щелочных металлов переходные металлы, по-видимому, образуют уже настоящие химические связи с молекулами воды. Такие *аквакомплексы*  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{x+}$  сохраняются даже при выделении твердой соли из раствора. При изменении температуры изменяются и динамические свойства молекул воды. Ускорение обмена неодинаково для случаев ион—вода и вода—вода. Поэтому при изменении температуры отрицательная гидратация может смениться положительной. И действительно, исследования растворов галогенидов щелочных металлов показали, что для каждого отрицательно гидратированного иона существует *критическая температура*, выше которой он становится положительно гидратированным.

## ДИНАМИКА РАСТВОРА И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НЕМ

Реакции, которые протекают в растворе, испытывают на себе влияние фонового электролита. Одним из механизмов подобного влияния может быть изменение фоновым электролитом динамических свойств молекул воды и даже всей структуры раствора. Например, рассмотрим реакцию замещения лиганда в первой координационной сфере на молекулу растворителя. Понятно, что чем быстрее движутся молекулы в растворе, тем быстрее будет происходить и такой обмен. Оказывается, что эти движения можно ускорить не только нагреванием, но и добавкой подходящего фонового электролита (структурная температура увеличивается). Наоборот, если такая реакция нежелательна, то опять же при помощи соответствующей добавки можно понизить структурную температуру раствора и замедлить реакцию. Так как ионы взаимодействуют меж-

ду собой по-разному, например образуют более или менее устойчивые внешнесферные комплексы, то открывается путь к избирательному регулированию таких процессов.

Для некоторых акваионов металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ) характерна очень медленная скорость обмена координированных молекул воды (см. рис. 6). Интересно, что скорость протонного обмена остается в таких комплексах примерно такой же, как и в лабильных (то есть способных к быстрым химическим реакциям) аквакомплексах. Низкую скорость в таких случаях можно объяснить в рамках двуслойной модели координационной оболочки (рис. 7). Здесь инертность (низкая скорость обмена) характерна для второй координационной сферы, поэтому физико-химические методы, чувствительные к протонам воды, наблюдают быстрый протонный обмен между первой и второй координационными сферами, а чувствительные к атомам кислорода “видят” гораздо более медленный (на несколько порядков) обмен молекул воды между второй координационной сферой (“пластилиновым слоем”) и водой в массе раствора. Однако для окончательного подтверждения этой модели необходимы данные других экспериментальных методов.



**Рис. 7.** Модель двуслойной гидратной оболочки инертного акваиона в координатах скорость обмена молекул воды–расстояние. Для сравнения показаны некоторые лабильные ионы.

Важный класс химических реакций – окислительно-восстановительные, которые сопровождаются переносом электронов от одного вещества к другому. Если такая реакция происходит в растворе, то она должна включать в себя стадию образования “дырки” в гидратной оболочке, через которую мог бы пройти электрон. Эта стадия испытывает сильное влияние динамических свойств раствора, а значит, изменяя их, можно управлять скоростью и таких реакций. Таким образом, возможно более полный учет как структурных и термодинамических, так и динамических свойств раствора, или *структурно-динамический подход*, позволяет более глубоко понять влияние растворителя, фонового электролита и т.п. на протекание химических реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хилькевич С.С. Физика вокруг нас (Библиотечка “Квант”, Вып. 40). М.: Наука, 1985. С. 121 – 128.
2. Синюков В.В. Вода известная и неизвестная. М.: Знание, 1987. 176 с.
3. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов: историко-химический анализ. М.: Наука, 1976. 256 с.
4. Зяблов В. Слабость и могущество водородной связи // Химия и жизнь. 1979. № 2. С. 14 – 18.
5. Пиментел Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
6. Маленков Е. Вода // Химия и жизнь. 1980. № 8. С. 50 – 59.
7. Полищук В.Р. Как исследуют вещества (Библиотечка “Квант”, Вып. 72). М.: Наука, 1989. 224 с.

\* \* \*

Александр Николаевич Глебов, профессор Казанского государственного университета, академик РЭА, в 1993 году работал профессором в Европейской высшей химико-технологической школе (EHICS, Страсбург, Франция). Член Нью-Йоркской Академии Наук. Автор 230 научных трудов, включая книги и патенты. Область интересов – физическая химия координационных соединений в растворах.

Андрей Робертович Буданов – Соросовский Аспирант. В 1993 году стажировался в Университете Гиссена, Германия. Автор 15 публикаций. Область интересов: физическая химия координационных соединений в растворах.