



论文

氯化钙甲醇溶液中离子溶剂化作用的理论研究

吴晓静*, 代云

合肥工业大学化工学院, 合肥 230009

*通讯作者, E-mail: wuxiaojing@ustc.edu

收稿日期: 2010-11-03; 接受日期: 2010-12-21; 网络发表日期: 2011-08-10

doi: 10.1360/032010-809

摘要 利用红外光谱研究不同温度下 CaCl_2 /甲醇溶液体系的溶剂化作用, 结果表明在溶液中 CaCl_2 以离子形式与甲醇发生溶剂化作用, 且溶剂化数随温度升高而降低. 通过密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G** 水平下对 CaCl_2 /甲醇溶液中可能存在的配位构型进行结构优化及热力学性质的计算, 说明了在 CaCl_2 /甲醇溶液中各种配位构型存在的可能性, 得出温度升高热力学数据的变化规律, 解释了溶剂化数随温度升高而降低的趋势. 进一步对各种可能配位构型的红外吸收频率进行计算并与实验结果进行比较, 推断在 CaCl_2 /甲醇溶液中主要存在的配位构型为 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 和 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^-$.

关键词离子溶剂化
甲醇
密度泛函理论
红外光谱

1 引言

无机盐是人体所必需的矿物质营养素, 在细胞中大多以离子形式存在, 研究其在人体内的存在形式及其与血液之间的相互作用对认识新陈代谢和生命活动具有重要意义. 而研究无机盐在血液中的存在可以转化为研究无机盐在溶液中的存在形式以及溶剂之间的相互作用, 且这已经成为一个热点问题^[1~4], 通过了解盐溶液的微观结构可以更加全面的了解其宏观性质, 进而对其合理利用. 目前, 大量的实验和理论从微观上说明了无机盐与溶剂之间的相互作用, 尤其是离子的溶剂化作用备受关注.

钙除了是牙齿和骨骼的重要组成部分外, 在血浆中还存在游离的钙离子, 其在生物进程和生命活性中有着重要的作用, 因此研究钙离子的溶剂化作用十分广泛. 而研究钙离子作用时, 必然要选择合适的阴离子, 血浆中存在一定浓度的氯离子, 因此可以选择氯化钙作为研究对象. 例如 Megyes 等人^[5]通过分子动力学模拟和 X 射线及中子衍射方法研究了 CaCl_2 在甲醇溶液中的溶剂化现象, 得到 Ca^{2+} -O 平均

键长为 2.39 Å, 还通过从头计算法给出了 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ 结构的结合能, 以及其溶剂化数的最大值为 6. Bujnicka 等人^[6]通过分子动力学模拟研究了 CaCl_2 在水-甲醇混合溶液中的溶剂化作用, 表明随着甲醇的加入 Ca^{2+} 周围的水合数降低, 水分子被甲醇所取代, 而 Cl^- 的水合数以及溶剂化层结构并没有受到影响. Tamilarasan 等人^[7]研究了在 303.15 K 下五种可溶氯化物对乙醇-吡啶二元体系混合焓的影响, 实验表明随着盐的加入, 混合焓逐渐增加, 但不同的盐对混合焓增加的影响不同. 最近 Kulik 等人^[8]通过 X 射线吸收光谱研究了不同阳离子 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) 对水溶液性质的影响, 其中钙离子的第一水合层可以形成氢键受体, 这是一个重要的发现. 另外, 近年量子化学计算用于研究离子溶剂化作用越来越广泛. Eric D. Glendening, J. Srinivasa Rao 等人^[9~11]通过不同的计算方法得到了碱金属和碱土金属水合簇的结合能、水合数以及 M-O 的距离.

以上这些实验和理论大部分只考虑了改变离子浓度或者改变溶剂种类来研究其离子溶剂化作用, 温度对于离子溶剂化作用的影响研究较少, 且大部

分研究都只考虑阳离子的作用, 而对阴离子溶剂化的研究较少^[6, 12]. 另外, 钙离子在水溶液中的离子化研究已经十分广泛, 但对非水体系的研究还较少. 甲醇作为最简单的有机溶剂, 在化学过程中又具有广泛的应用. 本文在前期工作^[13]的基础上, 通过红外光谱研究不同温度下 CaCl_2 /甲醇溶液的溶剂化作用, 并结合量子化学方法计算 CaCl_2 在甲醇中的配位构型及其不同温度下热力学性质的变化.

2 实验部分

带有液体测试附件(可升温)的傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)、甲醇(色谱纯)、无水氯化钙(分析纯). 样品的处理及谱图解析见文献[14], 测量温度为 303.15、313.15、323.15 和 333.15 K, 波数范围为 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 0.09 cm^{-1} , 扫描 16 次.

3 结果讨论

3.1 甲醇 C-O 伸缩振动区的讨论

前期工作^[13]表明在 CaCl_2 /甲醇溶液中, Ca^{2+} 和甲醇发生溶剂化作用, 且溶剂化数随着浓度的增加逐渐降低. 温度的变化对氯化钙甲醇溶液的红外谱图也具有一定的影响, 如图 1.

在 CaCl_2 /甲醇溶液中存在着 Ca^{2+} 和 Cl^- 两种离子, 带正电荷的 Ca^{2+} 会与氧的孤对电子发生作用, 对 C-O 伸缩振动产生影响; 带负电荷的 Cl^- 一方面与 Ca^{2+} 形成离子对存在于溶液中, 另一方面可能与氢形

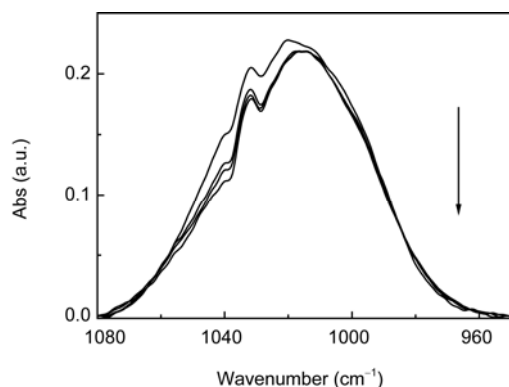


图 1 在低浓度下, C-O 伸缩振动在不同温度下的红外光谱图. 从上到下温度依次为 303.15, 313.15, 323.15 和 333.15 K

成氢键影响羟基的伸缩振动, 在低浓度时对 C-O 伸缩振动的影响可以忽略. 因此 C-O 伸缩振动产生的新峰主要是由于 Ca^{2+} 和甲醇发生溶剂化作用. 在 CaCl_2 浓度较低时, C-O 新峰以肩峰形式出现, 比较明显, 且随着温度的升高, 吸收峰的强度逐渐降低; 而在高浓度时, C-O 新峰峰强增大与原来的主峰耦合成一个宽峰, 说明 Ca^{2+} 在溶液中与甲醇分子发生了溶剂化作用. 利用 Gaussian 峰分解^[13]和 Deng 等人^[15]溶剂化数的计算方法, 计算出不同温度下钙离子的溶剂化数, 如图 2 所示.

从图中可以看出, 溶剂化数随着温度的升高整体呈下降趋势, 这是由于在同一浓度下, 随着温度的升高, 体系的混乱度增加, 溶剂的黏度降低, 分子、离子之间的相互作用力减弱所造成的, 与文献[16, 17]报道相符.

不同浓度的溶液随着温度的升高, 其溶剂化数均有不同程度的降低, 且浓度较小时溶剂化数降低更明显. 当温度从 303.15 K 上升到 333.15 K, CaCl_2 浓度为 0.51 mol/kg 时, Ca^{2+} 的溶剂化数从 5.5 下降到 3.6, 而在 CaCl_2 浓度为 2.51 mol/kg 时, Ca^{2+} 的溶剂化数仅从 1.6 下降到 1.5, 没有明显变化. 这是由于 CaCl_2 浓度较低时, Ca^{2+} 的溶剂化数可以达到其所能容纳的最大量(无限稀释时为 6)^[5], 当体系的温度升高, Ca^{2+} 和甲醇分子的活性增加, 分子间力降低, Ca^{2+} 和甲醇分子之间的作用力降低, 使 Ca^{2+} 的溶剂化数逐渐降低. 当氯化钙浓度较大时, Ca^{2+} 不仅与甲醇分子发生溶剂化作用, 还与 Cl^- 存在缔合作用^[18], 且随着温度的升高 Ca^{2+} 与 Cl^- 之间的静电吸引作用增强, 而在溶剂化数的计算过程中没有考虑 Cl^- 的作用, 导

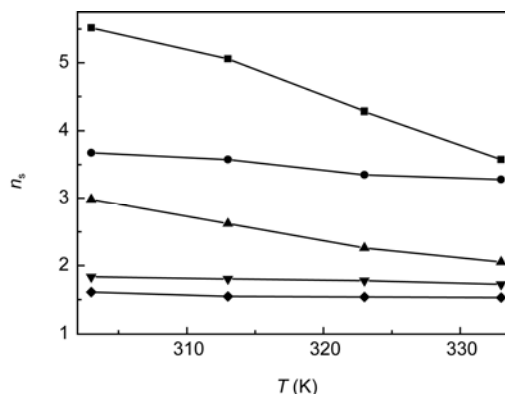


图 2 不同温度和浓度下 Ca^{2+} 的溶剂化数变化情况. 从上到下浓度依次为 0.51, 1.01, 1.52, 2.05 和 2.51 mol/kg

致钙离子的溶剂化数计算存在一定程度的误差, 但溶剂化数随温度升高而降低的变化趋势是不变的。

3.2 CaCl_2 -甲醇所形成的稳定构型

以上实验数据表明在溶液中 Ca^{2+} 与甲醇之间存在溶剂化作用, 且在低浓度时 Ca^{2+} 的溶剂化数较大 (最大为 5.5). 但在溶液中 Cl^- 与 Ca^{2+} 和甲醇都会发生作用, 为了准确地了解溶液中离子与溶剂之间的溶剂化作用, 利用密度泛函方法在 B3LYP/6-31G** 理论水平分别对 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ 、 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 和 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^-$ ($n = 1\sim6$) 体系进行优化和频率计算, 以获得其可能的稳定构型, 并在此基础上进行了热力学性质的计算. 频率计算结果无虚频保证了优化结构在势能面上的最低点. 优化得到的一系列稳定几何构型见图 3.

在溶液中, 阳离子和阴离子形成离子对的类型有三种^[19], 分别是溶剂分离、溶剂共享和接触离子对, 对于图 3(a)和(c)所示为溶剂分离离子对, 在 CaCl_2 浓度较低时, Ca^{2+} 和 Cl^- 都被甲醇包围, 阴阳离子之间没

有直接的相互作用, 这时 Ca^{2+} 的溶剂化数会达到最大值 6, 这与文献报道^[5]相符. 而随着 CaCl_2 浓度增加, 溶液中离子数目逐渐增多, 会出现共享型和接触型离子对, 图 3(b)中 Ca^{2+} 和 Cl^- 形成了接触离子对, 而这时 Ca^{2+} 的溶剂化数最大只能达到 5.

在图 3(a)中, Ca^{2+} -甲醇结构具有高度的对称性, 其中 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^{2+}$ 的五个氧原子近似构成了三角双锥结构, $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ 属于 S_6 点群, 具有高度的对称性. Ca^{2+} -O 键长随着溶剂化数的增加而逐渐变短, n 从 3 到 6 对应的平均键长依次为 0.2328, 0.2354, 0.2389 和 0.2425 nm, 这是由于甲醇数量增加使得空间位阻逐渐变大. 图 3(b)显示的 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 构型中, Cl^- 一方面与 O 发生静电排斥作用使 Ca^{2+} -O 键长增大, 另一方面与 H 产生静电吸引可能形成氢键, 从而对 C-O 和 O-H 伸缩振动都有影响. 从图 3(c)中 Cl^- 与甲醇的相互作用进一步证明了 Cl^- 与羟基氢形成氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, 图 3(c)还表明 Cl^- 与甲基上的 H 也会形成氢键 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, 可推断 Cl^- 对甲醇红外谱图的影响比较显著.

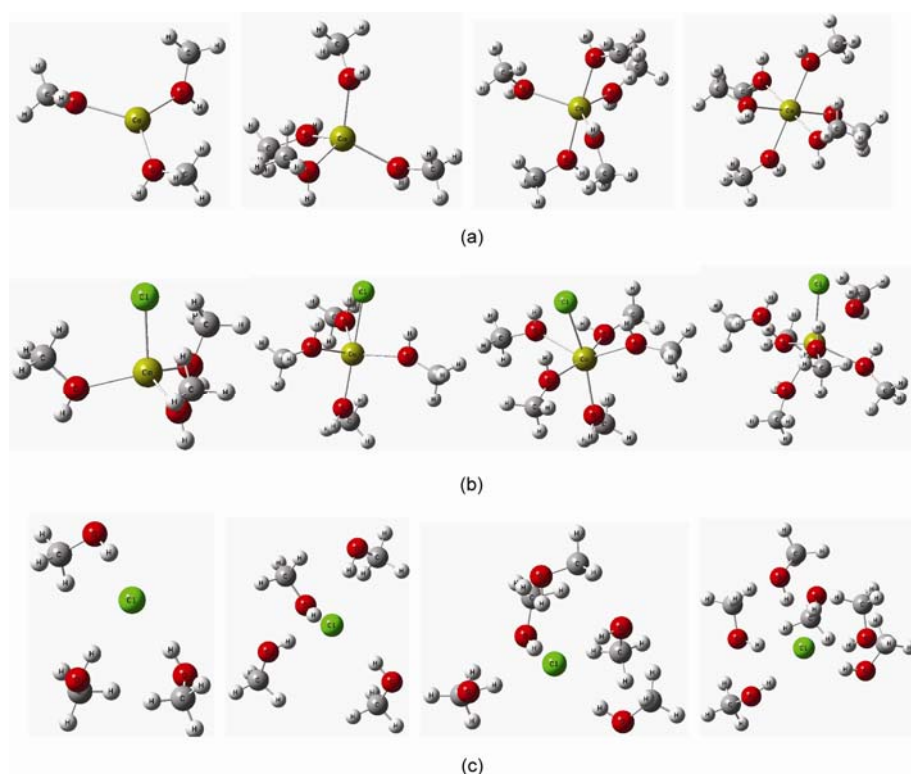


图 3 CaCl_2 与甲醇分子的配位构型. (a) $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$; (b) $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$; (c) $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^-$ ($n = 3\sim6$)

结构优化得到了多种配位构型, 为了进一步验证其存在的可能性, 在 303.15 K 和 1 atm 条件下分别对得到的不同构型的能量和热力学性质进行了计算, 其中焓变定义为 $\Delta H = H\{[Ca(CH_3OH)_n]^{2+}\} - H\{[Ca(CH_3OH)_{n-1}]^{2+}\} - H(CH_3OH)$, 过程的吉布斯自由能变(ΔG)计算与此相似, 熵变由公式 $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$ 计算得出, $[CaCl(CH_3OH)_n]^+$ 和 $[Cl(CH_3OH)_n]^-$ 构型的计算方法与此类似. 得到的能量和热力学数据如表 1 所示.

从表 1 可以看出, $[Ca(CH_3OH)_n]^{2+}$ 和 $[CaCl(CH_3OH)_n]^+$ 的能量及热力学常数变化均为负值, 即 $\Delta E < 0$ 、 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta G < 0$, 说明此溶剂化作用是放热、自发的反应, 而在 $CaCl_2$ 与甲醇发生溶剂化作用的同时, $\Delta S < 0$, 体系的混乱度降低, 说明溶剂化作用在常温下为自发反应, 而在高温时此反应不能进行. 表 1 中 $[Cl(CH_3OH)_5]^-$ 的 $\Delta G > 0$, 说明在 303.15 K、1 atm 条件下, $CaCl_2$ /甲醇溶液中不存在此构型, Cl^- 与甲醇形成

的 $[Cl(CH_3OH)_n]^-$ 中, n 最大为 4. 另外, 从表 1 可见, $[Ca(CH_3OH)_n]^{2+}$ 和 $[CaCl(CH_3OH)_n]^+$ 的 ΔG 变化相对较大, 可从热力学数据推断在 $CaCl_2$ /甲醇溶液中 $[Ca(CH_3OH)_n]^{2+}$ 和 $[CaCl(CH_3OH)_n]^+$ 的配位构型更容易生成.

根据 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 这三者的变化可得, 溶剂化作用受到温度的影响较明显, 实验部分也说明温度升高 C-O 红外吸收强度降低. 使用 Gaussian03 软件的 freqchk 程序分别对不同配位构型的热力学数据随温度的变化情况进行了计算, 得到不同构型下的变化规律类似, 图 4 仅列出了 $[CaCl(CH_3OH)_5]^+$ 配位构型的能量和热力学变化. 随着温度的升高, 能量和热力学值逐渐增加, 但其变化量逐渐变小, 基本成线性趋势. 由表 1 可得, 随着溶剂化数的增加, 对于不同的配位构型, 其能量、焓以及吉布斯自由能的变化量都逐渐减小, 说明溶剂化数大的配位构型具有高能量. 由图 4 可知, 随着温度的升高, 各配位构型的能量都增大, 而对高溶剂化数的配位构型, 能量和热力学的相对变化量更大, 因此其存在的可能性降低. 另外, 熵变随着温度的升高, 其变化量也在减少, 表明溶液内的混乱度增加, 即溶剂分子之间的黏度降低, 甲醇分子的运动加剧, 与 Ca^{2+} 之间的作用力降低, 而 Ca^{2+} 与 Cl^- 之间的静电吸引作用增强, 使 Ca^{2+} 与甲醇分子形成的溶剂化层结构能量升高, 稳定性降低, 导致溶剂化数降低, 与实验结

表 1 B3LYP/6-31G**方法计算得到不同配位构型的能量和热力学值

	ΔE (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
$[Ca(CH_3OH)_5]^{2+}$	-132.20	-134.78	-72.33	-206.00
$[Ca(CH_3OH)_6]^{2+}$	-116.40	-118.99	-78.89	-132.28
$[CaCl(CH_3OH)_4]^+$	-114.28	-111.78	-78.66	-109.23
$[CaCl(CH_3OH)_5]^+$	-93.42	-95.99	-52.54	-143.33
$[Cl(CH_3OH)_4]^-$	-35.24	-37.81	-13.67	-79.62
$[Cl(CH_3OH)_5]^-$	-40.94	-43.57	19.70	-208.70

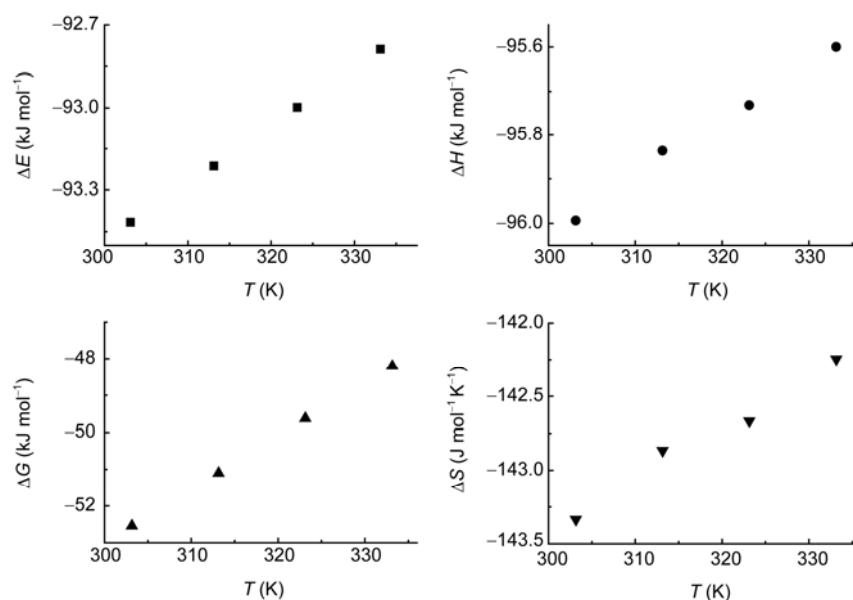


图 4 $[CaCl(CH_3OH)_5]^+$ 在不同温度下的能量和热力学值

果和文献[16]相符.

3.3 CaCl_2 -甲醇配位构型的验证

CaCl_2 -甲醇溶液中可能存在的配位构型有四类, 分别是 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ 、 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 、 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^-$ 、 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$. 在 B3LYP/6-31G**水平下分别对这四类可能存在的构型进行了频率计算, 计算结果无虚频且对频率进行了校正, 校正因子采用 0.9613^[20]. 与实验谱图比较从而得出溶液中主要存在的配位构型, 如图 5 和图 6. 并列表比较了实验 IR 吸收峰与理论计算得到的吸收频率, 如表 2 和表 3, 其中所列振动频率为最大吸收峰所对应的频率以及峰高.

理论计算得到不同溶剂化数下各种配位构型的 C-O 和 O-H 伸缩振动频率, 通过与实验谱图(0.51 mol/kg, 30 °C)比较对照, 表明溶剂化数大的构型吸收频率与实验符合较好, 说明在溶液中阴阳离子以多溶剂化数形式存在, 图 5 和图 6 中分别列出了不同类别中与谱图符合较好的配位构型, 并在表 2 和表 3 中列出不同配位构型与实验 IR 值的最大吸收峰位置, 实验所得 C-O 伸缩振动谱带在 1016 cm^{-1} 处, 如表 2. 比较不同配位构型的计算结果, 表明在低浓度的

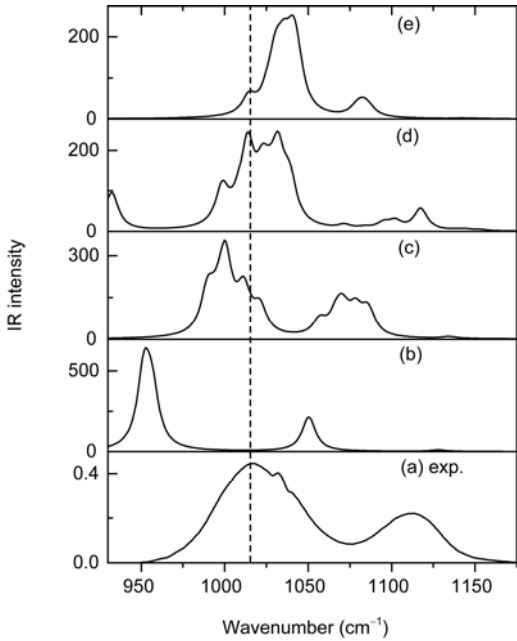


图 5 CaCl_2 -甲醇溶液 C-O 红外振动谱图与理论计算比较. (a)~(e) 分别为实验结果和 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ 、 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OH})_6$ 和 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^-$ 的理论计算结果

表 2 CaCl_2 -甲醇溶液 C-O 红外伸缩振动频率与理论计算比较

C-O 伸缩振动频率 (cm^{-1})		最大吸收频率处峰对应的峰高
实验 IR 值	1016.8	0.445
	1031.7	0.402
	1113.2	0.220
$[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$	952.6	643.70
	1050.7	213.59
$[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^+$	998.8	167.44
	1007.4	205.09
	1072.8	164.95
$(\text{CH}_3\text{OH})_6$	998.8	125.20
	1014.2	245.60
	1022.8	217.55
	1031.5	247.13
	1101.7	32.35
$[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^-$	1117.0	57.88
	1045.9	148.39
	1059.4	199.51
	1087.2	33.26

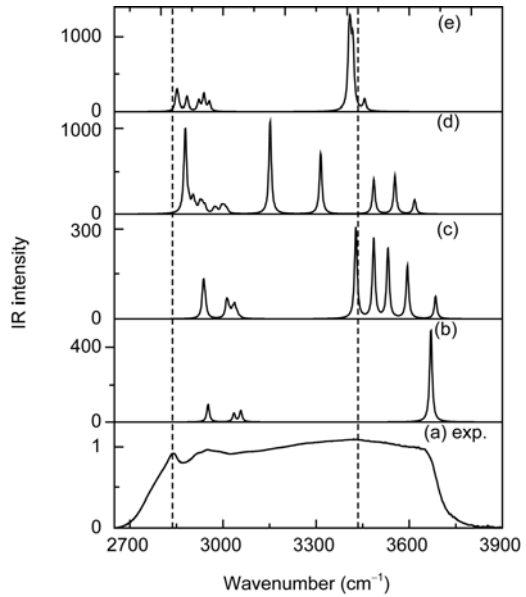


图 6 CaCl_2 -甲醇溶液 O-H 红外振动谱图与理论计算比较. (a)~(e) 分别为实验结果和 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ 、 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OH})_6$ 和 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^-$ 的理论计算结果

CaCl_2 /甲醇溶液中仍以甲醇多聚物存在形式为主, 但 C-O 伸缩振动谱带的变化还受到 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 和 $[\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^-$ 的影响, 其中 $[\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^+$ 的谱带位置与原实验谱图比较接近, 而 $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_n]^{2+}$ 构型理论计算得到的 C-O 伸缩振动谱带在实验谱图

表3 CaCl₂-甲醇溶液 O-H 红外伸缩振动频率与理论计算比较

	O-H 伸缩振动频率(cm ⁻¹)	最大吸收频率 处峰对应的峰高
实验 IR 值	2840.2	0.919
	2949.2	0.965
	3442.4	1.085
[Ca(CH ₃ OH) ₆] ²⁺	2952.2	92.26
	3035.8	48.02
	3057.9	60.40
	3670.2	487.65
[CaCl(CH ₃ OH) ₅] ⁺	2937.7	131.71
	3012.7	68.26
	3421.0	307.65
	3485.7	271.97
	3531.8	235.44
	3594.3	177.54
	3684.7	73.67
(CH ₃ OH) ₆	2879.1	996.69
	2926.2	185.70
	2973.3	88.44
	3003.1	115.38
	3152.1	1077.44
	3314.6	710.37
	3485.7	413.89
	3553.9	453.61
	3617.4	177.31
[Cl(CH ₃ OH) ₄] ⁻	2852.2	298.79
	2883.9	203.84
	2922.4	160.26
	2938.7	246.97
	2956.0	138.19
	3408.8	1299.39
	3455.9	170.02

中并没有显示,说明 Ca²⁺对 C-O 伸缩振动的影响是与 Cl⁻形成接触离子对以[CaCl(CH₃OH)_{*n*}]⁺构型存在. CaCl₂/甲醇溶液的 O-H 伸缩振动为一宽峰(3400 cm⁻¹ 附近),说明在溶液中有多种配位构型存在,且对甲醇 O-H 的伸缩振动产生较大影响. 图 6 和表 3 比较了各类构型的 O-H 伸缩振动谱带,进一步验证了在 CaCl₂/甲醇溶液中存在 [CaCl(CH₃OH)_{*n*}]⁺和 [Cl(CH₃OH)_{*n*}]⁻配位构型,且 O-H 的伸缩振动主要受到 Cl⁻的影响,由于 Cl⁻破坏了甲醇分子之间的 O-H...O 氢键形式,进而形成 O-H...Cl 氢键形式,与文献报道相符^[5, 21].

4 结论

通过不同浓度和温度下 CaCl₂/甲醇溶液红外光谱的分析和量子化学计算,表明 CaCl₂ 加入甲醇溶液后, CaCl₂ 以离子形式与甲醇发生溶剂化作用形成多种配位构型,且溶剂化数随着温度的升高逐渐降低. 利用密度泛函理论对 CaCl₂/甲醇溶液中可能的配位构型进行优化,并对频率及热力学数据进行计算,从理论和实验两个方面说明了在 CaCl₂/甲醇溶液中主要的配位构型为[CaCl(CH₃OH)_{*n*}]⁺ (*n* = 3~5)和[Cl(CH₃OH)_{*n*}]⁻ (*n* = 2~4),且得到了温度升高,配位构型的自由能变化减小,溶剂化数降低的结论.

致谢 感谢日本福岡大学理学院 Toshio Yamaguchi 教授和安徽大学化学化工学院程龙玖副教授在实验和计算过程中给予我们的帮助.

参考文献

- Barbosa AM, Santos IJB, Ferreira MD, Silva MCH, Teixeira ÁVNC, Silva LHM. Microcalorimetric and SAXS determination of PEO-SDS interactions: The effect of cosolutes formed by ions. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 11967–11974
- Willauer HD, Huddleston JG, Rogers RD. Solvent properties of aqueous biphasic systems composed of polyethylene glycol and salt characterized by the free energy of transfer of a methylene group between the phases and by a linear solvation energy relationship. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 2591–2601
- Johansson P. Electronic structure calculations on lithium battery electrolyte salts. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9:1493–1498
- Wu B, Duncombe BJ, Stace AJ. The solvation of Mg²⁺ with gas-phase clusters composed of alcohol molecules. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 2182–2191
- Megyes T, Bálint S, Bakó I, Grósz T, Pálinkás RT. Solvation of calcium ion in methanol: Comparison of diffraction studies and molecular dynamics simulation. *J Chem Phys*, 2006, 327: 415–426
- Bujnicka K, Hawlicka E. Solvation of Ca²⁺ in aqueous methanol—MD simulation studies. *J Mol Liq*, 2006, 125: 151–157
- Tamilarasan R, Prabu AA, Kim KJ, Kumar MD. Effect of dissolved salts on the enthalpy of mixing of the methanol + formic acid system at 303.15 K. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 4–7
- Kulik HJ, Marzari N, Correa AA, Prendergast D, Schwegler E, Galli G. Local effects in the X-ray absorption spectrum of salt water. *J Phys*

- Chem B*, 2010, 114: 9594–9601
- 9 Glendening ED, Feller D. Cation-water interactions: The $M^+(H_2O)_n$ clusters for alkali metals, $M = Li, Na, K, Rb$, and Cs . *J Phys Chem B*, 1995, 99: 3060–3067
 - 10 Glendening ED, Feller D. Dication-water interactions: $M^{2+}(H_2O)_n$ clusters for alkaline earth metals $M = Mg, Ca, Sr, Ba$, and Ra . *J Phys Chem*, 1996, 100: 4790–4797
 - 11 Rao JS, Dinadayalane TC, Leszczynski J, Sastry GN. Comprehensive study on the solvation of mono- and divalent metal cations: $Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}$ and Ca^{2+} . *J Phys Chem A*, 2008, 112: 12944–12953
 - 12 Cheng XM, Zhu Q, Wang XJ, Li YK, Li XY. Vertical ionization energies of halogen anions in solution. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1316–1321
 - 13 陈园园, 吴晓静, 李发. $CaCl_2$ 甲醇溶液的红外光谱研究. 理化检验—化学分册, 2008, 44: 310–313
 - 14 吴晓静, 许晓娜. $MgCl_2$ /甲醇溶液的近红外光谱研究及量子计算. 化学学报, 2009, 67: 535–540
 - 15 Deng ZY, Irish DE. Raman spectral studies of ion association and solvation in solutions of $LiAsF_6$ -acetone. *Chem Soc Faraday Trans*, 1992, 88: 2891–2896
 - 16 Zavitsas AA. Aqueous solutions of calcium ions: Hydration numbers and the effect of temperature. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20636–20640
 - 17 卢雁, 苏贵金, 卢锦梭. 碱金属盐和碱土金属盐溶液的红外光谱研究进展. 化学研究与应用, 2001, 13: 485–490
 - 18 余小春, 林珂, 胡乃银, 周晓国, 刘世林. 盐对甲醇微观结构的影响. 物理化学学报, 2010, 26: 2473–2480
 - 19 Marcus Y, Hefter G. Ion pairing. *Chem Rev*, 2006, 106: 4585–4621
 - 20 Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. NIST Standard Reference Database 101. Release 10 May 2004. <http://cccbdb.nist.gov/>
 - 21 Roy MN, Dewan R, Sarkar L. Ion solvent interactions of some halides of common cations with organic solvent mixtures by conductometric, volumetric, viscometric, and refractometric techniques. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 1347–1353

A theoretical study on ion solvation of $CaCl_2$ /methanol solution

WU XiaoJing & DAI Yun

School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Abstract: The solvation of $CaCl_2$ /methanol solutions has been investigated by infrared spectroscopy in different temperatures. It has been found that $CaCl_2$ would coordinate with methanol in the form of ions in the solution, and the solvation number would decrease with increasing temperature. Moreover the optimized structures and thermodynamic properties of possible complexes in $CaCl_2$ /methanol solution have been calculated by DFT at the level of B3LYP/6-31G**, which explained the tendency that solvation number reduced with increasing temperature in theory. In addition the infrared absorption frequency of possible complexes also has been calculated. Comparing with experimental results, it could be concluded that the main complexes forms are $[CaCl(CH_3OH)_n]^+$ and $[Cl(CH_3OH)_n]^-$ in $CaCl_2$ /methanol solution.

Keywords: ion-solvation, methanol, DFT, infrared spectra