

УДК 541.8:532.12

**СОЛЬВАТАЦИЯ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 278,15÷323,15 К**

© 2008 В.Н. Афанасьев*, А.Н. Устинов

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 27 февраля 2008 г.*

На основании прецизионных измерений скорости ультразвука, плотности и изобарной теплоемкости определены величины изоэнтропийной сжимаемости водных растворов хлорида и сульфата магния в диапазоне концентраций от разбавленных растворов до растворов высоких концентраций при температурах 278,15÷323,15 К. На основании термодинамически корректных соотношений рассчитаны числа гидратации h , молярные параметры объема и сжимаемости гидратных комплексов (V_h , $\beta_h V_h$), воды в гидратной оболочке (V_{1h} , $\beta_{1h} V_{1h}$) и полости, содержащей стехиометрическую смесь ионов (V_{2h} , $\beta_{2h} V_{2h}$). Установлена независимость полученных величин h и $\beta_h V_h$ от температуры, молярной сжимаемости гидратной сферы ($\beta_{1h} V_{1h}$) и стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки ($\beta_{2h} V_{2h}$) от концентрации в изученном интервале условий. Показано, что электростатическое поле ионов влияет на температурную зависимость мольного объема воды в гидратной сфере более существенно, чем простое изменение давления на температурную зависимость мольного объема чистой воды. Предполагается, что это связано с изменением диэлектрической постоянной воды в непосредственной близости от ионов электролитов.

Ключевые слова: число гидратации, сжимаемость гидратных комплексов.

Одной из актуальнейших задач физической химии растворов электролитов является исследование процессов сольватации [1]. При решении этой задачи широко используются различные модели, связывающие изменения объемных свойств с такими величинами, характеризующими процессы сольватации, как числа сольватации h , мольный объем V_h и мольная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов $\beta_h V_h$ [2]. Особый интерес в этом отношении представляют водные растворы электролитов, в которых из-за специфической структуры воды возможны значительные структурные изменения, которые находят свое отражение в поведении объемных свойств растворов [3]. Следует отметить, что под изменением объемных свойств растворов обычно понимается не только изменение собственно объема, но и изменения производных объема по давлению и температуре при изменении концентрации растворенного вещества.

Одним из методов, использующих взаимосвязь между объемными свойствами и количественными характеристиками процессов сольватации, является метод адиабатической сжимаемости. По-видимому, в первоначальном варианте этот метод был использован в ряде работ, в которых предполагалось наличие в растворе несжимаемых областей занимаемых гидратными образованиями. Дальнейшее свое развитие этот метод получил в работах [4, 5], в которых сжимаемость гидратных комплексов учитывалась наравне со сжимаемостью свободной воды, не вошедшей в гидратные оболочки ионов. В данном сообщении используется модифицированный подход, позволяющий на основе термодинамически корректных выражений определять параметры гидратации в широком интервале температур.

* E-mail: vna@isc-ras.ru

Согласно используемой модели мольный объем раствора может быть представлен в виде суммы объемов свободного растворителя и гидратных комплексов

$$V_m = (x_1 - hx_2) \cdot V_1^* + x_2 \cdot V_h, \quad (1)$$

где x_1, x_2 — мольные доли растворителя и растворенного вещества; h — число гидратации; V_h — мольный объем гидратных образований; $V_1^* = M_1 / \rho_1^*$ — мольный объем свободного растворителя; M_1 — мольная масса растворителя; ρ_1^* — плотность свободного растворителя. Дифференцирование соотношения (1) по давлению в условиях постоянства энтропии раствора $S_m = \text{const}$ позволяет записать выражение для молярной адиабатической сжимаемости раствора в следующем виде:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \cdot \beta_1 V_1^* + x_2 \cdot \beta_h V_h, \quad (2)$$

где $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial P)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость раствора; $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial P)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость свободного растворителя; $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial P)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов. Следует особо отметить, что сжатие происходит при постоянстве энтропии раствора, которая для всех концентраций, отличающихся от бесконечного разбавления, не равна энтропии чистого растворителя S_1^* . Поэтому в дальнейшем под сжимаемостями свободного растворителя и гидратных образований мы будем понимать их сжимаемости при условии $S_m = \text{const}$. Из этого условия следует, что величина молярной адиабатической сжимаемости чистого растворителя $\beta_1^* V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial P)_{S_1^*}$ не равна подобной величине для свободного растворителя $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial P)_{S_m}$.

Значения $\beta_1^* V_1^*$ могут быть вычислены по уравнению Ньютона—Лапласа. Величину же $\beta_1 V_1^*$ невозможно получить из экспериментальных данных по скорости ультразвука и плотности растворителя. Вместе с тем, как было показано в работе [6], эти величины связаны между собой. На наш взгляд, вывод соотношения, связывающего $\beta_1 V_1^*$ и $\beta_1^* V_1^*$, сделанный в работе Бландамера [6], не является достаточно наглядным, поэтому в данной работе мы приводим свой способ вывода этого соотношения.

Отправной точкой служит частная производная $(\partial V_1^* / \partial P)_{S_m}$. Поскольку все величины, фигурирующие в этой производной, являются функциями температуры и давления, использование метода якобианов позволяет перейти от адиабатической к изотермической сжимаемости растворителя:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial P)_{S_m} &= \frac{\partial(V_1^*, S_m) / \partial(P, T)}{\partial(P, S_m) / \partial(P, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial P)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_P \\ (\partial S_m / \partial P)_T & (\partial S_m / \partial T)_P \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial P / \partial P)_T & (\partial P / \partial T)_P \\ (\partial S_m / \partial P)_T & (\partial S_m / \partial T)_P \end{vmatrix}} = \\ &= (\partial V_1^* / \partial P)_T - \frac{(\partial S_m / \partial P)_T \cdot (\partial V_1^* / \partial T)_P}{(\partial S_m / \partial T)_P} = (\partial V_1^* / \partial P)_T + \frac{(\partial V_m / \partial T)_P \cdot (\partial V_1^* / \partial T)_P}{(\partial S_m / \partial T)_P}. \quad (3) \end{aligned}$$

Изотермическая сжимаемость растворителя связана с адиабатической сжимаемостью чистой воды соотношением:

$$(\partial V_1^* / \partial P)_{S_1^*} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*) / \partial(P, T)}{\partial(P, S_1^*) / \partial(P, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial P)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_P \\ (\partial S_1^* / \partial P)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_P \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial P / \partial P)_T & (\partial P / \partial T)_P \\ (\partial S_1^* / \partial P)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_P \end{vmatrix}} =$$

$$= (\partial V_1^* / \partial P)_T - \frac{(\partial S_1^* / \partial P)_T \cdot (\partial V_1^* / \partial T)_P}{(\partial S_1^* / \partial T)_P} = (\partial V_1^* / \partial P)_T + \frac{(\partial V_1^* / \partial P)_P^2}{(\partial S_1^* / \partial T)_P}. \quad (4)$$

Подставив выражение (4) в соотношение (3), получим уравнение, связывающее молярные адиабатические сжимаемости свободного и чистого растворителя:

$$(\partial V_1^* / \partial P)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial P)_{S_1^*} - (\partial V_1^* / \partial T)_P \cdot \left[\frac{(\partial V_1^* / \partial T)_P}{(\partial S_1^* / \partial T)_P} - \frac{(\partial V_m / \partial T)_P}{(\partial S_m / \partial T)_P} \right]. \quad (5)$$

В явном виде уравнение (5) будет выглядеть следующим образом:

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right], \quad (6)$$

где введены обозначения $\alpha_1^* = \frac{1}{V_1^*} (\partial V_1^* / \partial T)_P$ — коэффициент теплового расширения растворителя,

$\alpha_m = \frac{1}{V_m} (\partial V_m / \partial T)_P$ — коэффициент теплового расширения раствора, $\sigma_1^* = \frac{T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_P}{V_1^*}$ —

изобарная теплоемкость раствора, приходящаяся на единицу его объема, $\sigma_1^* = \frac{T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_P}{V_1^*}$ —

изобарная теплоемкость свободного растворителя, приходящаяся на единицу его объема.

Согласно определению кажущихся величин, кажущаяся адиабатическая сжимаемость соли должна иметь вид:

$$\Phi_{K,S} = \frac{1}{x_2} \cdot \beta_S V_m - \frac{x_1}{x_2} \beta_1^* V_1^*. \quad (7)$$

Подставив в это уравнение соотношение (2) и учитывая при этом, что $\beta_1 V_1^*$ определяется выражением (6), будем иметь:

$$\Phi_{K,S} = \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] - h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (8)$$

Можно показать, что величина $\Phi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]$ является молярной сжимаемостью кажущегося объема φ_V в условиях постоянства энтропии раствора. С одной стороны,

$$\begin{aligned} -(\partial \varphi_V / \partial P)_{S_m} &= -\frac{1}{x_2} (\partial V_m / \partial P)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2} (\partial V_1^* / \partial P)_{S_m} = \\ &= \frac{x_1}{x_2} \cdot \beta_1 V_1^* - h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h - \frac{x_1}{x_2} \cdot \beta_1 V_1^* = -h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h, \end{aligned} \quad (9)$$

а с другой — из соотношения (8) следует, что $\Phi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] = h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h$. Таким образом, уравнение (8), переписанное в виде

$$-(\partial \varphi_V / \partial P)_{S_m} = -h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h, \quad (10)$$

является термодинамически корректным соотношением для определения чисел гидратации.

В серии работ [7—9] были определены числа гидратации, молярная адиабатическая сжимаемость и другие параметры сольватации для различных солей в температурном интервале от 278,15 до 308,15 К. В этих работах было показано, что если величины h и $\beta_h V_h$ не зависят от температуры, то должна иметь место линейная зависимость функции $-(\partial \varphi_V / \partial P)_{S_m}$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$. Проведенная нами обработка ли-

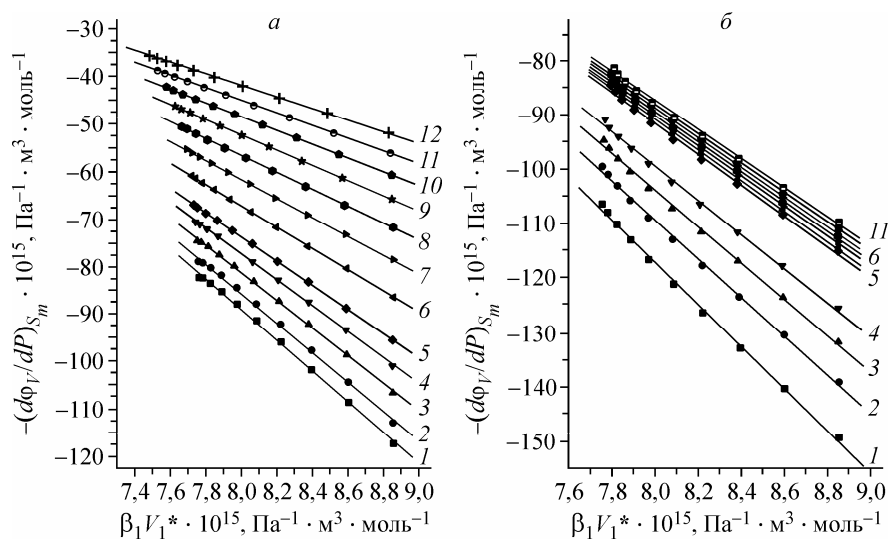


Рис. 1. Зависимость производной кажущегося молярного объема хлорида магния при постоянстве энтропии раствора от молярной адиабатической сжимаемости при концентрациях *a*: 1 — 0,1 м, 2 — 0,25 м, 3 — 0,5 м, 4 — 0,75 м, 5 — 1,0 м, 6 — 1,5 м, 7 — 2,0 м, 8 — 2,5 м, 9 — 3,0 м, 10 — 3,5 м, 11 — 4,0 м, 12 — 4,5 м; *б*: 1 — 0,25 м, 2 — 0,5 м, 3 — 0,75 м, 4 — 1,0 м, 5 — 1,5 м, 6 — 1,55 м, 7 — 1,6 м, 8 — 1,65 м, 9 — 1,7 м, 10 — 1,75 м, 11 — 1,8 м

тературных данных [10, 11] показала, что такая линейная зависимость наблюдается до температур порядка 323,15 К для водных растворов хлорида и сульфата магния (рис. 1, *a*, *б*). Совместное использование полученных линейных зависимостей и уравнения (10) позволило определить числа гидратации и молярную адиабатическую сжимаемость гидратных комплексов. Полученные результаты, включающие вычисленные значения h , $\beta_h V_h$, а также коэффициент линейной корреляции $R_{\text{сог}}$ зависимости $-(\partial\phi_V/\partial P)_{S_m} = f(\beta_1 V_1^*)$ при постоянной концентрации соли, представлены в табл. 1. Перекрытие гидратных сфер ионов должно приводить к уменьшению значений величин h и $\beta_h V_h$ при увеличении концентрации соли, что и объясняет их уменьшение

Т а б л и ц а 1

Значения числа гидратации h и молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$ в водных растворах MgCl_2 и MgSO_4

m , моль·кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·моль ⁻¹	h	$R_{\text{сог}}$	m , моль·кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·моль ⁻¹	h	$R_{\text{сог}}$
MgCl_2				MgSO_4			
0,1	16,975	32,35	-0,9991	0,25	19,410	38,88	-0,9989
0,25	16,352	31,15	-0,9993	0,5	17,696	35,77	-0,9989
0,5	15,263	29,22	-0,9996	0,75	16,427	33,49	-0,9989
0,75	14,131	27,32	-0,9998	1,0	15,343	31,56	-0,9988
1,0	13,050	25,52	-1	1,5	13,513	28,30	-0,9985
1,5	11,166	22,36	-1	1,55	13,350	28,01	-0,9985
2,0	9,660	19,78	-1	1,6	13,191	27,72	-0,9984
2,5	8,461	17,66	-1	1,65	13,034	27,44	-0,9984
3,0	7,493	15,91	-1	1,7	12,881	27,16	-0,9984
3,5	6,700	14,43	-1	1,75	12,731	26,89	-0,9983
4,0	6,041	13,18	-1	1,8	12,583	26,62	-0,9983
4,5	5,490	12,11	-1	—	—	—	—

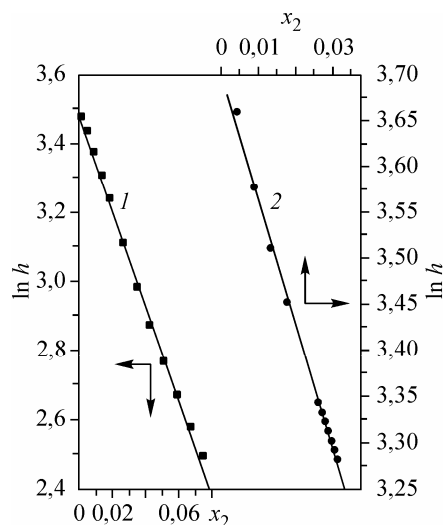


Рис. 2. Концентрационная зависимость логарифма чисел гидратации от мольной доли соли: 1 — хлорид магния, 2 — сульфат магния

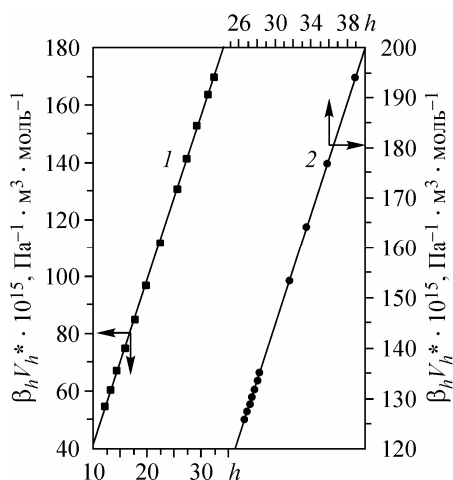


Рис. 3. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$ от чисел гидратации h : 1 — хлорид магния, 2 — сульфат магния

с ростом концентрации растворенного вещества. Зависимость чисел гидратации от концентрации описывается экспоненциальной функцией, установленной нами ранее [7] (рис. 2):

$$h = h_0 \exp(-kx_2), \quad (11)$$

где символом h_0 — обозначено число гидратации при бесконечном разбавлении; k — характеризует константу, объясняющую зависимость числа гидратации от концентрации электролита. Значения этих величин, полученные из логарифмической зависимости числа гидратации от концентрации, составляли $h_0 = 32,62$, $k = 13,67$ — для раствора хлорида магния и $h_0 = 40,60$, $k = 13,62$ — для раствора сульфата магния. Как видно из этих данных, значение h_0 для раствора сульфата магния превосходит аналогичную величину для хлорида магния, что, по-видимому, связано с различиями в размерах гидратированных ионов SO_4^{2-} и двух ионов Cl^- . В то же время значения величины k различаются незначительно, что, на наш взгляд, может свидетельствовать об одинаковой степени перекрывания гидратных сфер с увеличением концентрации соли.

Молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов представлялась в виде соотношения

$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \cdot \beta_{1h} V_{1h}, \quad (12)$$

где $\beta_{2h} V_{2h}$ — молярная адиабатическая сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения; $\beta_{1h} V_{1h}$ — молярная адиабатическая сжимаемость воды, включенной в состав гидратных оболочек стехиометрической смеси ионов (рис. 3). При независимости величин $\beta_{2h} V_{2h}$ и $\beta_{1h} V_{1h}$ от концентрации электролита должна иметь место линейная зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных образований от числа гидратации. Как видно из рис. 3, подобная зависимость действительно имеет место для растворов обеих солей. Высокий коэффициент линейной корреляции $R_{\text{согг}} \geq 0,999$ подтверждает независимость $\beta_{2h} V_{2h}$ и $\beta_{1h} V_{1h}$ от концентрации и свидетельствует о том, что изменения молярной адиабатической сжимаемости с концентрацией определяются концентрационной зависимостью чисел гидратации ($\beta_{1h} V_{1h} = 5,584 \times 10^{-15}$, $\beta_{2h} V_{2h} = 22,844 \times 10^{-15}$ — для раствора сульфата магния, $\beta_{1h} V_{1h} = 5,746 \times 10^{-15}$, $\beta_{2h} V_{2h} = 15,986 \times 10^{-15}$ — для раствора хлорида магния).

Представленные на рис. 4, а, б изотермы кажущегося мольного объема соли соответствуют уравнению (13):

$$\varphi_V = V_{2h} - h(V_{1h}^* - V_{1h}), \quad (13)$$

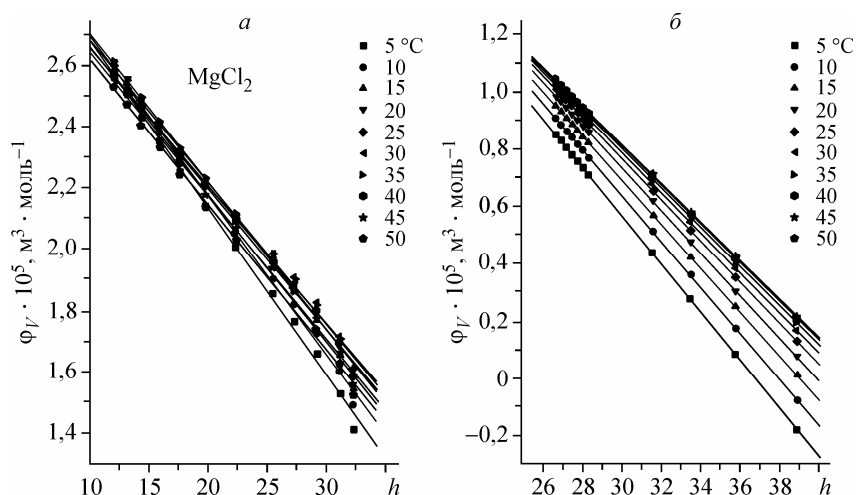


Рис. 4. Зависимость кажущего мольного объема хлорида магния φ_V от числа гидратации h при различных температурах — а, зависимость кажущего мольного объема сульфата магния φ_V от числа гидратации h при различных температурах — б

в котором величина $(V_1^* - V_{1h})$ является объемным сжатием воды в гидратной сфере; V_{2h} — мольным объемом стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки; V_{1h} — мольным объемом гидратной воды. Из представленных на рисунке зависимостей видно, что кажущийся мольный объем линейно зависит от числа гидратации ($R_{\text{сог}} \geq 0,999$). Это свидетельствует о том, что величины V_{2h} и V_{1h} не зависят от концентрации, а концентрационную зависимость φ_V определяет изменение числа гидратации. С ростом температуры наблюдается увеличение мольного объема гидратной воды V_{1h} . Это обстоятельство вытекает из более сильной температурной зависимости величины V_{1h} по сравнению с температурной зависимостью мольного объема свободного растворителя V_1^* ($T = 278,15 \text{ К} \rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{278,15} = 0,99996$; $T = 323,15 \text{ К} \rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{323,15} = 0,98804$).

Использование уравнения (13) наряду с соотношением (12) позволяет определить такие параметры гидратации, как β_{1h} — сжимаемость воды в гидратных оболочках ионов и β_{2h} — сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения. Температурная зависимость объема и сжимаемости гидратных оболочек ионов представлена на рис. 5, а и б, а чис-

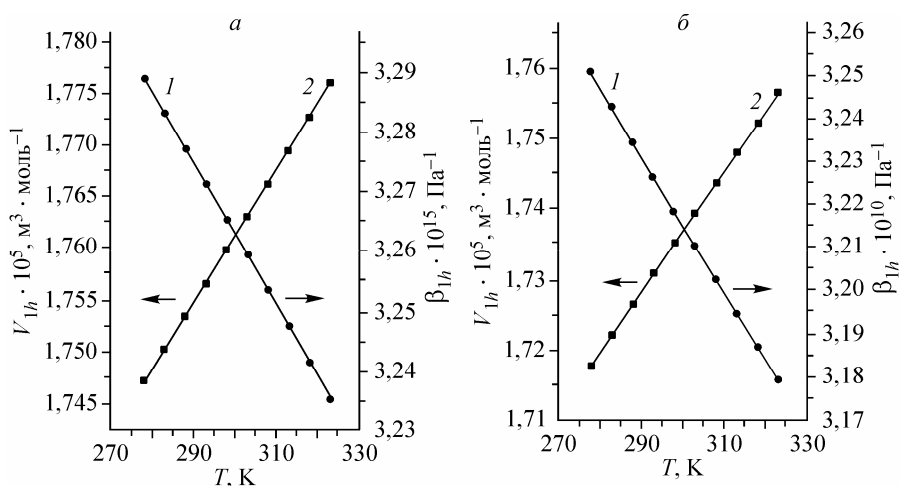


Рис. 5. Температурная зависимость сжимаемости — 1 и мольного объема — 2 воды в гидратных оболочках хлорида магния — а и оболочках сульфата магния — б

Объемное сжатие $V_1^* - V_{1h}$, объем V_{1h} и сжимаемость β_{1h} воды в гидратной сфере, объем V_{2h} и сжимаемость β_{2h} стехиометрической смеси ионов без гидратной сферы в водных растворах хлоридов и сульфатов магния

T, К	$(V_1^* - V_{1h}) \times 10^7, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$	T, К	$(V_1^* - V_{1h}) \times 10^7, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$
278,15	5,447	1,747	3,289	3,224	4,985	278,15	8,413	1,717	3,251	3,091	7,390
283,15	5,186	1,750	3,283	3,214	4,974	283,15	8,018	1,722	3,243	3,041	7,511
288,15	4,980	1,753	3,277	3,201	4,994	288,15	7,685	1,726	3,234	2,997	7,623
293,15	4,823	1,757	3,271	3,187	5,015	293,15	7,410	1,731	3,226	2,957	7,724
298,15	4,712	1,760	3,265	3,172	5,039	298,15	7,186	1,735	3,218	2,923	7,815
303,15	4,643	1,763	3,259	3,157	5,064	303,15	7,010	1,739	3,210	2,893	7,895
308,15	4,614	1,766	3,253	3,141	5,090	308,15	6,876	1,744	3,202	2,868	7,965
313,15	4,620	1,769	3,247	3,125	5,116	313,15	6,780	1,748	3,194	2,847	8,024
318,15	4,659	1,773	3,241	3,109	5,142	318,15	6,720	1,752	3,187	2,829	8,074
323,15	4,729	1,776	3,235	3,093	5,168	323,15	6,690	1,756	3,179	2,815	8,115

ленные данные по основным объемным свойствам растворов приведены в табл. 2. Из рисунка видно, что объем гидратной сферы V_{1h} в водных растворах хлорида и сульфата магния возрастает с ростом температуры, а сжимаемость β_{1h} уменьшается, как это имеет место для всех подобных солей. На рис. 6 представлена температурная зависимость объема и сжимаемости стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения. Из рис. 6, а и б видно, что V_{2h} , характеризующая объем стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения, уменьшается при повышении температуры, причем это происходит по нелинейному закону. (Обратная картина имеет место и для сжимаемости растворов.) Это происходит потому, что гидратное окружение стехиометрической смеси ионов молекулами воды более существенно влияет на объем разделенной ионной пары (или тройника), чем повышение температуры.

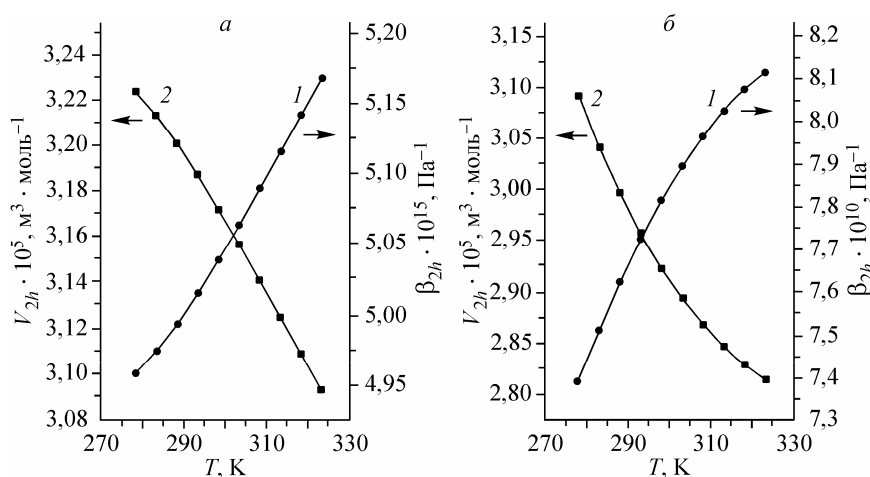
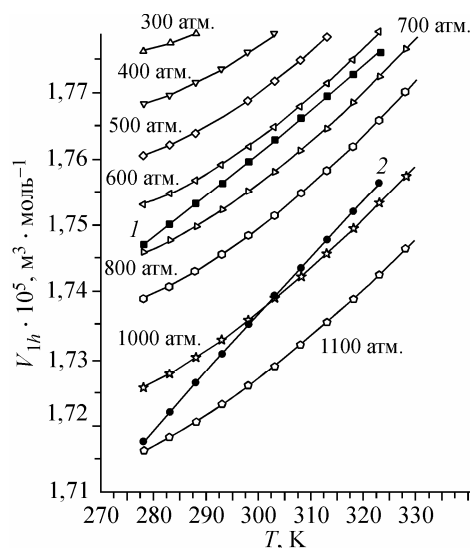


Рис. 6. Температурная зависимость молярной сжимаемости — 1 и молярного объема — 2 стехиометрической смеси ионов хлорида магния без гидратной сферы — а, температурная зависимость молярной сжимаемости — 1 и молярного объема — 2 стехиометрической смеси ионов сульфата магния без гидратной сферы — б

Рис. 7. Температурная зависимость мольного объема воды в гидратных сферах: 1 — хлорида магния, 2 — сульфата магния и мольного объема чистой воды при различных давлениях



Известно, что изменение давления в области до нескольких сотен атмосфер не сильно сказывается на температурной зависимости мольного объема чистой воды. Поэтому представляло интерес провести сопоставление температурных зависимостей мольного объема воды в гидратных сферах и мольного объема чистой воды при различных давлениях. Проведенное сравнение показало, что для мольного объема воды в гидратной оболочке наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры, чем для чистой воды. Такой результат свидетельствует о том, что электрострикционное сжатие воды оказывает более сильное воздействие на ее структуру, чем простое увеличение давления (рис. 7). Можно предполагать, что причина может быть связана с изменением диэлектрической проницаемости воды вблизи ионов. Как видно из рис. 7, среднее давление при температуре 298,15 К в гидратных сферах ионов хлорида магния составляет величину порядка 625 атмосфер, а для сульфата магния — более 1000 атмосфер.

Таким образом, в работе было показано, что использование корректных термодинамических выражений позволяет расширить температурный интервал определения чисел гидратации до 323,15 К. Установлена независимость полученных величин h и $\beta_h V_h$ от температуры и мольной сжимаемости гидратной сферы ($\beta_{1h} V_{1h}$) и сжимаемости стехиометрической смеси ионов ($\beta_{2h} V_{2h}$) (см. рис. 6, а, б) от концентрации в изученном интервале условий. Показано, что электростатическое поле ионов влияет на температурную зависимость мольного объема воды в гидратной сфере более существенно, чем простое изменение давления на температурную зависимость мольного объема чистой воды.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (грант № 05-03-32251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Ohtaki H. // Monath. Chem. — 2001. — **132**. — S. 1237 — 1253.
3. Вода: структура, состояние, сольватация / Под ред. А.М. Кутепова. — М.: Наука, 2003. — 404 с.
4. Savitskas R.I., Tsiparis N.P. // Russ. Acoustic J. — 1977. — **23**. — P. 471 — 473.
5. Onori G. // J. Chem. Phys. — 1988. — **89**. — P. 510 — 516.
6. Blandamer M.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — **94**. — P. 1057 — 1062.
7. Афанасьев В.Н., Зайцев А.А., Тюнина Е.Ю., Устинов А.Н. // Журн. физ. хим. — 2005. — **79**. — С. 1239 — 1244.
8. Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // J. Solut. Chem. — 2006. — **35**. — P. 1477 — 1491.
9. Afanasiev V.N., Ustinov A.N. // Ibid. — 2008. — in press.
10. Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J. // Ibid. — 1986. — **15**. — P. 989 — 1002.
11. Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P. // Ibid. — 1987. — **16**. — P. 269 — 283.