

УДК 541.8

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РАЗРЫВНОЙ ФУНКЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ****В.Н. Афанасьев***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*
E-mail: vna@isc-ras.ru*Статья поступила 5 марта 2012 г.*

Методом адиабатического сжатия были определены такие количественные параметры сольватации как числа гидратации h , молярная адиабатическая сжимаемость гидратных образований $\beta_h V_h$, объем V_{1h} и сжимаемость β_{1h} воды в гидратных оболочках ионов, и ряд других свойств в температурном интервале 278,15—323,15 К. С использованием значений чисел гидратации был определен верифицированный коэффициент активности растворителя γ_R . Показано, что его концентрационная зависимость имеет вид разрывной функции, причем точка разрыва соответствует границе полной сольватации.

Ключевые слова: адиабатическая сжимаемость, гидратация солей, числа гидратации, разрывная функция растворителя.

Растворенные вещества в растворах сольватируются растворителем и представляют собой сольватотомы реагирующих молекул, ионов, цвиттер-ионов, радикалов и других частиц. Сольватация оказывает весьма существенное влияние на химические свойства участников последующих реакций, на механизм их взаимодействия, и поэтому является одной из наиболее фундаментальных характеристик ион-молекулярных реакций в растворах. Именно поэтому растворитель переходит из разряда среды, в которой протекает процесс, в активного участника химического взаимодействия. Наряду с рассмотрением свойств ионных реакций представляется целесообразным провести анализ состояния растворителя в электролитных системах и проследить за изменением его основных характеристик в широком интервале концентраций при различных температурах. Несжимаемость гидратного комплекса в ультраакустике продолжает лежать в основе представления о независимости чисел гидратации от концентрации. В настоящей работе результаты эксперимента рассмотрены с учетом сжимаемости гидратных образований совместно со сжимаемостью свободной воды, не вошедшей в состав гидратной оболочки. В настоящей работе эта цель была реализована на основе водных растворов 1-1 и 1-2 электролитов NaNO_3 , KI , NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 при различных температурах методом адиабатической сжимаемости $\beta_S = (U^2 d)^{-1}$. Она предполагает широкое рассмотрение сольватации растворов и параметров их основных электролитных систем [1].

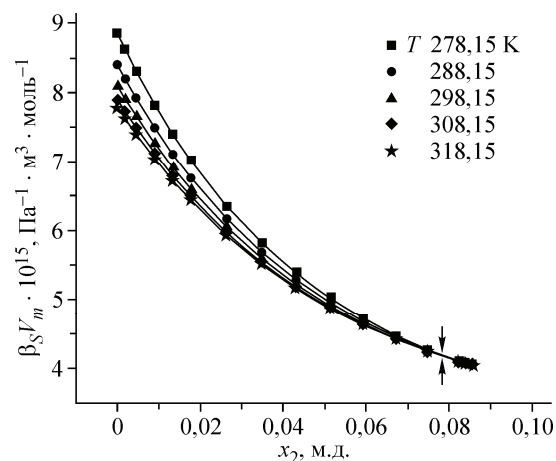
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРА

Определение параметров сольватации проводили в рамках подхода, использованного в работах [2, 3]. Предполагалось, что мольный объем раствора описывается выражением вида

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

в котором V_m — мольный объем раствора; V_1^* — объем моля "свободного" растворителя (не

Рис. 1. Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости при различных температурах в водных растворах $MgCl_2$



вошедшего в гидратные сферы стехиометрической смеси ионов); V_h — объем моля гидратных комплексов; x_1 и x_2 — мольные доли растворителя и растворенного вещества соответственно; h — число гидратации. Как видно из уравнения (1), используемая нами теория не содержит предположения об идеальности раствора, поскольку в идеальном растворе его объем равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества. Метод основан на адиабатической сжимаемости водных растворов электролитов, предполагающей уменьшение сжимаемости с ростом концентрации растворенного вещества. В приведенном уравнении основное предположение связано с тем, что все свойства растворителя, не включенного в гидратную сферу, являются такими же, как и в чистом растворителе. Продифференцировав выражение (1) по давлению p в условиях постоянства энтропии раствора $S_m = \text{const}$ и пренебрегая зависимостью числа гидратации от давления, получим выражение для молярной адиабатической сжимаемости раствора:

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

в котором $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость раствора; $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость "свободного", не вошедшего в состав сольватных оболочек, растворителя; $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов (рис. 1). Если же мы не будем пренебрегать зависимостью h от давления, то получим для молярной адиабатической сжимаемости раствора выражение вида $\beta_S V_m = f(\beta_1 V_1^*, (\partial h / \partial p)_{S_m}, \beta_h V_h)$, в котором $(\partial h / \partial p)_{S_m}$ — производная от числа сольватации по давлению при постоянной энтропии раствора. Однако поскольку в большинстве работ пренебрегается зависимостью h от давления, в дальнейшем рассмотрение будем включать только уравнение (2).

В работе [4] было сделано допущение о равенстве молярных адиабатических сжимаемостей "свободного" и чистого растворителя $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$. Однако очевидно, что эти величины определяются при различных условиях. Для величины $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ выполнялось постоянство энтропии раствора $S_m = \text{const}$, а для $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ — постоянство энтропии растворителя $S_1^* = \text{const}$. Поскольку равновесное состояние системы определяется набором независимых переменных (T, P, x_2), а энтропия раствора является функцией от этих переменных, то очевидно, что каждому составу раствора будет соответствовать своя энтропия. Все вышеизложенное ставит под сомнение возможность замены сжимаемости растворителя, не вошедшего в гидратные сферы, сжимаемостью чистой воды, что, в свою очередь, вызывает сомнения в справедливости результатов, полученных методом адиабатической сжимаемости. Следовательно, для получения корректных результатов необходимо решить проблему определения величины $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$. Вычисление этой производной сопряжено с некоторыми трудностями, так как она не может быть определена непосредственно из "экспериментальных" данных методом Ньютона—Лапласа. По нашему мнению, лучшим решением этого вопроса будет получение выражения, связывающего производную мольного объема растворителя по давлению в условиях постоянства энтропии раствора S_m с производной мольного объема чистого растворителя при по-

стоянной энтропии растворителя S_1^* [5]. Использование метода якобианов предполагает, что все величины, входящие в производную $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, должны быть функциями от новых переменных p и S_1^* при постоянной концентрации электролита. Если для величин V_1^* и p не вызывает сомнения наличие зависимости между ними и новыми переменными p и S_1^* , то ответ на вопрос о том, является ли энтропия раствора функцией от энтропии чистого растворителя, — далеко не столь очевиден. Чтобы избежать некорректного применения метода якобианов, выполним переход от переменных p и S_m в два этапа. На первом этапе выполним переход от адиабатической сжимаемости растворителя в условиях постоянства энтропии раствора к его молярной изотермической сжимаемости $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$ при постоянной концентрации электролита. Очевидно, что в этом случае все величины, входящие в производную $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, будут являться функциями только температуры и давления (при $x_2 = \text{const}$) и, следовательно, можно применить метод якобианов:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(p, S_m)} = \frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S_m)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}. \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее выражение может быть значительно упрощено. Исходя из того факта, что свободная энергия Гиббса является функцией состояния, а ее дифференциал для закрытой системы (системы, не обменивающейся веществом с окружающей средой) $dG = -SdT + Vdp$ является полным дифференциалом, то должно выполняться одно из соотношений Максвелла $(\partial S_m / \partial p)_T = (\partial V_m / \partial T)_p$. Кроме этого величина $(\partial p / \partial T)_p$ будет равна нулю, а величина $(\partial p / \partial p)_T$ — единице. С учетом этих обстоятельств выражение (3) может быть записано в виде:

$$(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial p)_T + \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p}. \quad (4)$$

Заметим, что производная $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$ в соотношении (4) может быть интерпретирована как молярная изотермическая сжимаемость чистого растворителя, поскольку все входящие в нее величины — объем V_1^* , давление p и температура T — такие же, как и для чистого растворителя. На втором этапе перейдем от изотермической сжимаемости чистого растворителя к его адиабатической сжимаемости, снова воспользовавшись методом якобианов:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} &= \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial S_1^* / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p (\partial S_1^* / \partial p)_T}. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) тоже может быть существенно упрощено с учетом того обстоятельства, что одно из соотношений Максвелла выполняется и для чистого растворителя; величины $(\partial p / \partial T)_p$ и $(\partial p / \partial p)_T$ равны нулю и единице

$$(\partial V_1^* / \partial p)_T = (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} - \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p^2}{(\partial S_1^* / \partial T)_p}. \quad (6)$$

Подставив соотношение (6) в уравнение (4), получим искомое выражение, связывающее производную мольного объема растворителя по давлению в условиях постоянства энтропии раствора S_m с производной мольного объема чистого растворителя при постоянной энтропии растворителя S_1^* :

$$-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} + (\partial V_1^* / \partial T)_p \cdot \underbrace{\left[\frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p}{(\partial S_1^* / \partial T)_p} - \frac{(\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p} \right]}_A, \quad (7)$$

$$-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} - A = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}. \quad (7a)$$

В этом случае $[(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} + A]$ будет определяться величиной пропорциональной функции от $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$, а остальные члены уравнения (7) будут зависеть только от температуры T и давления p . Из этого следует, что влияние температуры будет сказываться только через изменение давления в процессе реакции сольватации. Частные производные при $p = \text{const}$, входящие в уравнение (7), можно интерпретировать как величины, определяемые опытным путем: $\alpha_1^* = \frac{1}{V_1^*} (\partial V_1^* / \partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения растворителя, $\alpha_m = \frac{1}{V_m} (\partial V_m / \partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения раствора, определяемые из температурных зависимостей растворителя и раствора; $C_{1,p}^* = T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_p$ — изобарная теплоемкость растворителя и $C_{m,p} = T \cdot (\partial S_m / \partial T)_p$ — изобарная теплоемкость раствора, определяемые при калориметрических исследованиях, а $\beta_1^* = -\frac{1}{V_1^*} \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P} \right)_{S_1^*}$ — коэффициент адиабатической сжимаемости чистого растворителя, получаемый по уравнению Ньютона—Лапласа $\beta_S = 1/(\rho U^2)$, в котором U — скорость распространения ультразвука; ρ — плотность, то уравнение (7) может быть переписано в виде

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right). \quad (8)$$

С учетом вышеизложенного выражение (2) может быть преобразовано:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \cdot \beta_1^* V_1^* + (x_1 - hx_2) \cdot \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] + x_2 \cdot \beta_h V_h, \quad (9)$$

где $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость раствора; $\beta_1^* V_1^*$ — молярная адиабатическая сжимаемость чистого растворителя; $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов, а отношение теплоемкости к мольному объему для чистого растворителя и раствора как $\sigma_1^* = C_{1,p}^* / V_1^*$ и $\sigma_m = C_{m,p} / V$. Подставив полученное соотношение (9) в уравнение для кажущейся сжимаемости растворенного вещества и введя новую переменную $Y_{K,S}$, описываемую выражением

$$Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - (x_1 / x_2) \cdot \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right], \quad (10)$$

получим новое уравнение для определения чисел сольватации h и молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов ($\beta_h V_h$):

$$Y_{K,S} = -h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (11)$$

Переменная $\beta_1 V_1^*$ в уравнении (11) является молярной адиабатической сжимаемостью "свободного" растворителя в условиях постоянства энтропии раствора; $Y_{K,S}$ выполняет роль, аналогичную кажущейся молярной сжимаемости с поправкой $\frac{x_1}{x_2} \cdot \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]$. Можно показать, что величина $Y_{K,S}$ является производной кажущегося мольного объема растворенного вещества по давлению в условиях постоянства энтропии раствора. Дифференцирование по давлению известного выражения для кажущегося объема растворенного вещества позволяет записать величину $-(\partial \varphi_V / \partial p)_{S_m}$ в виде

$$-(\partial \varphi_V / \partial p)_{S_m} = -\frac{1}{x_2} (\partial V_m / \partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}. \quad (12)$$

Выражение для кажущейся адиабатической сжимаемости, только записанное в частных производных, имеет вид

$$\varphi_{K,S} = -\frac{1}{x_2} (\partial V_m / \partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}. \quad (13)$$

Сравнение (12) и (13) показывает, что вся разница между ними заключается в том, что в правой части уравнения (12) находится производная $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, а в правой части уравнения (13) — производная $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$. Между тем, эти величины, как было показано ранее

в (8), различаются на слагаемое $\alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]$.

Следовательно, производная кажущегося мольного объема растворенного вещества связана с его кажущейся адиабатической сжимаемостью выражением

$$-(\partial \varphi_V / \partial p)_{S_m} = \varphi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]. \quad (14)$$

Сравнение уравнений (14) и (11) позволяет сделать вывод о том, что $Y_{K,S} = -(\partial \varphi_V / \partial p)_{S_m}$, и тогда

$$-\left(\frac{\partial \varphi_V}{\partial p} \right)_{S_m} = -h \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (15)$$

Согласно используемым нами представлениям величина молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов представляет собой сумму величин молярной адиабатической сжимаемости стехиометрической смеси ионов электролита без гидратных оболочек ($\beta_{2h} V_{2h}$) и воды в гидратных сферах ($\beta_{1h} V_{1h}$):

$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \cdot \beta_{1h} V_{1h}. \quad (16)$$

Поскольку кажущийся мольный объем определяется выражением

$$\varphi_V = (V_m - x_1 V_1^*) / x_2, \quad (17)$$

то, подставив выражение (1) в (17), получим уравнение для определения мольного объема гидратного комплекса:

$$\varphi_V = -h V_1^* + V_h. \quad (18)$$

Так как мольный объем гидратного комплекса можно разложить на мольный объем стехиометрической смеси ионов электролита без гидратной оболочки V_{2h} и мольный объем воды в гидратной сфере V_{1h} (с учетом h — числа молекул воды в гидратной сфере):

$$V_h = V_{2h} + h V_{1h}, \quad (19)$$

то, введя выражение (19) в соотношение (18), получим уравнение, позволяющее определить мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки V_{2h} и мольный объем гидратной воды (V_{1h}):

Т а б л и ц а 1

Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$, чисел гидратации h и коэффициента линейной корреляции R_{corr} для водных растворов электролитов

| m , мол·кг ⁻¹ | $\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·мол ⁻¹ | h | R_{corr} | m , мол·кг ⁻¹ | $\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·мол ⁻¹ | h | R_{corr} |
|----------------------------|---|----------|-------------------|----------------------------|---|----------|-------------------|
| NaNO ₃ | | | | | | | |
| 0,75099 | 14,701 | 22,14 | -0,9997 | 1,9153 | 11,141 | 16,98 | -0,9997 |
| 1,02308 | 13,732 | 20,75 | -0,9996 | 2,24104 | 10,449 | 15,93 | -0,9998 |
| 1,30727 | 12,818 | 19,43 | -0,9995 | 2,58266 | 9,768 | 14,90 | -0,9999 |
| 1,60438 | 11,969 | 18,18 | -0,9996 | | | | |
| KI | | | | | | | |
| 0,98673 | 14,014 | 19,59673 | -0,99919 | 3,62189 | 9,440 | 13,41237 | -0,9997 |
| 1,61272 | 12,726 | 17,85841 | -0,99973 | 3,88661 | 9,144 | 13,0026 | -0,99965 |
| 3,16101 | 10,125 | 14,34058 | -0,99968 | 4,18031 | 8,805 | 12,53359 | -0,99969 |
| NaCl | | | | | | | |
| 0,9 | 12,402 | 20,49 | -0,9999 | 3,0 | 8,351 | 14,43 | -0,9992 |
| 1,0 | 12,134 | 20,10 | -0,9998 | 3,5 | 7,712 | 13,45 | -0,9990 |
| 1,5 | 10,940 | 18,34 | -0,9997 | 4,0 | 7,152 | 12,58 | -0,9988 |
| 2,0 | 9,939 | 16,85 | -0,9996 | 4,5 | 6,659 | 11,80 | -0,9987 |
| 2,5 | 9,086 | 15,56 | -0,99934 | 5,0 | 6,222 | 11,10 | -0,9985 |
| MgCl ₂ | | | | | | | |
| 0,75 | 14,131 | 27,32 | -0,9998 | 3,0 | 7,493 | 15,91 | -1 |
| 1,0 | 13,050 | 25,52 | -1 | 3,5 | 6,700 | 14,43 | -1 |
| 1,5 | 11,166 | 22,36 | -1 | 4,0 | 6,041 | 13,18 | -1 |
| 2,0 | 9,660 | 19,78 | -1 | 4,5 | 5,490 | 12,11 | -1 |
| 2,5 | 8,461 | 17,66 | -1 | | | | |
| MgSO ₄ | | | | | | | |
| 0,75 | 16,427 | 33,49 | -0,9989 | 1,65 | 13,034 | 27,44 | -0,9984 |
| 1,0 | 15,343 | 31,56 | -0,9988 | 1,7 | 12,881 | 27,16 | -0,9984 |
| 1,5 | 13,513 | 28,30 | -0,9985 | 1,8 | 12,583 | 26,62 | -0,9983 |
| 1,6 | 13,191 | 27,72 | -0,9984 | | | | |

$$\Phi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h}), \quad (20)$$

где величина $(V_1^* - V_{1h})$ определяет объемное сжатие воды в гидратной сфере. Таким образом, использование уравнения (16) совместно с (20) дает возможность определить коэффициент сжимаемости стехиометрической смеси ионов (β_{2h}) и, что особенно важно, коэффициент сжимаемости и мольный объем растворителя в гидратных сферах (β_{1h}, V_{1h}).

Из-за высокого давления в гидратных оболочках растворенного вещества увеличение температуры слабо сказывается на молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов, именно поэтому целесообразно исследовать не концентрационную зависимость $\beta_S V_m$ при постоянной температуре, а зависимость кажущейся молярной сжимаемости $\Phi_{K,S}$ от температуры при фиксированных значениях концентрации растворенного вещества. Так как в данной работе функция $Y_{K,S}$ аналогична кажущейся молярной сжимаемости, а переменная $\beta_1 V_1^*$ является молярной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя в растворе, то для определения h исследовали зависимость $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$ при фиксированной концентрации растворенного вещества (табл. 1).

СОЛЬВАТАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

В работах [5—7] было показано, что если величины p и $\beta_h V_h$ не зависят от температуры, то должна иметь место линейная зависимость функции $-(\partial\phi_V / \partial p)_{S_m}$ от переменной $\beta_1 V_1^*$, а число гидратации может определяться путем дифференцирования величины $-(\partial\phi_V / \partial p)_{S_m}$ по сжимаемости свободного растворителя при постоянной концентрации электролита:

$$h = \frac{d(\partial\phi_V / \partial p)_{S_m}}{d(\beta_1 V_1^*)}. \quad (21)$$

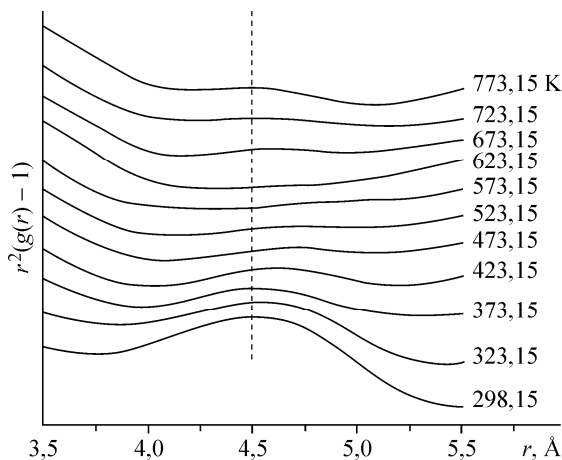
Следует отметить, что выражение (21) справедливо лишь до границы полной сольватации. После этой границы значения h следует определять из соотношения $h = x_1/x_2$ [8]. В данной работе использовали концентрационный интервал, не превышающий эту границу, поэтому применение соотношения (21) было вполне обосновано.

Как было установлено, молярная адиабатическая сжимаемость ($\beta_S V_m$) водных растворов NaNO_3 , NaCl , KI , MgCl_2 , MgSO_4 понижается до границы полной сольватации (ГПС) при возрастании температуры и концентрации электролитов (см. рис. 1). Влияние этих факторов на сжимаемость раствора может быть выражено через колебательный и конфигурационный вклады:

$$\beta_S V_m = (\beta_S V_m)_{\text{vib}} + (\beta_S V_m)_{\text{conf}}, \quad (22)$$

где $(\beta_S V_m)_{\text{vib}}$ — колебательный вклад, обусловленный межмолекулярными тепловыми колебаниями; $(\beta_S V_m)_{\text{conf}}$ — конфигурационный вклад, связанный, согласно двухструктурной модели Холла, со смещением равновесия между пространственной структурой воды (с тетраэдрической координацией) и плотноупакованной фазой. С повышением температуры колебательный вклад в $\beta_S V_m$ растет из-за теплового расширения, что приводит к увеличению сжимаемости, а конфигурационный — уменьшается вследствие сдвига равновесия в сторону более плотной упаковки, что приводит к уменьшению сжимаемости. При низких температурах основную роль играет второй процесс. Следовательно, до границы полной сольватации понижение молярной сжимаемости раствора в изученной области температур обусловлено доминирующей ролью конфигурационного вклада. Поэтому на ГПС растворов этих электролитов в зависимости от температуры при различных концентрациях $\beta_S V_m = f(x_2)$ пересекаются, как правило, в одних точках, что свидетельствует об однотипном взаимодействии сольватации электролитов (см. рис. 1). В большинстве сильных электролитов это происходит при $x_2 \approx 0,078 \div 0,08$ мольных долей, для более слабых — при меньших значениях $x_2 \approx 0,029$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [2, 7].

Следует отметить, что сжимаемость воды имеет ряд специфических особенностей, связанных со структурными преобразованиями сетки водородных связей и отражающихся на сжимаемости гидратных сфер ионов. Так, для гидратных сфер воды у хлорида натрия одна из них определяется температурной зависимостью коэффициента сжимаемости воды, имеющей минимум в области 338,15 К (β_S), другая связана с минимумом молярной адиабатической сжимаемости в области 329,15 К ($\beta_S V_m$). Последняя проявляется при изучении температурной зависимости функции радиального распределения при высоких давлениях (рис. 2), когда на смену разрушению тетраэдрической структуры воды при повышении температуры (уменьшение пика 4,5 Å) происходит ее стабилизация (увеличение пика при $T > 573,15$ К) [9]. Мы полагаем, что этот эффект



в области 338,15 К (β_S), другая связана с минимумом молярной адиабатической сжимаемости в области 329,15 К ($\beta_S V_m$). Последняя проявляется при изучении температурной зависимости функции радиального распределения при высоких давлениях (рис. 2), когда на смену разрушению тетраэдрической структуры воды при повышении температуры (уменьшение пика 4,5 Å) происходит ее стабилизация (увеличение пика при $T > 573,15$ К) [9]. Мы полагаем, что этот эффект

Рис. 2. Температурная зависимость парных корреляционных функций воды при давлении 1000 атм [9]

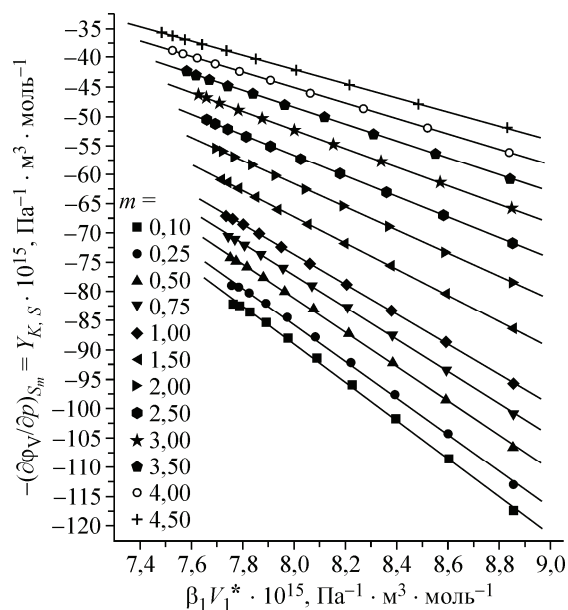
Рис. 3. Линейная зависимость функции $Y_{K,S}$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$ при различных концентрациях для водных растворов $MgCl_2$

может проявляться не только в сверхкритических условиях. Это может иметь место в гидратных сферах ионов и вблизи нормальных температур. Электрострикция, обеспечивающая высокое давление вокруг иона, уменьшает вероятность образования тетраэдрической структуры воды, и необходимо значительное повышение кинетической энергии молекул воды, чтобы вновь реализовалась тетраэдрическая структура. Это может сопровождаться дополнительным увеличением мольного объема воды в гидратной сфере при повышении температуры, что и находит свое отражение на зависимости $V_{1h} = f(T)$ в водных растворах, например, сульфата магния (рис. 6, 7).

Проведенный нами тщательный анализ литературных данных [6, 7, 10—12] по плотности, теплоемкости и скорости ультразвука в водных растворах всех перечисленных электролитов: нитрата натрия, хлорида натрия, иодида калия, хлорида и сульфата магния, показал, что зависимость $-(\partial\phi_V / \partial P)_{S_m} = f(\beta_1 V_1^*)$ (например, рис. 3) является линейной до температуры, соответствующей границе полной сольватации. Рассчитанные по уравнению (15) значения чисел гидратации, адиабатической сжимаемости гидратных образований и коэффициента линейной корреляции приведены в табл. 1. Как видно из полученных результатов, значения величин h и $\beta_h V_h$ монотонно убывают с ростом концентрации электролита. Такое поведение указанных величин, по-видимому, связано с перекрыванием гидратных сфер противоионов при увеличении концентрации соли. Концентрационная зависимость чисел гидратации описывается экспоненциальной функцией

$$h = h_0 \cdot \exp(-kx_2), \quad (23)$$

где h_0 — число гидратации при бесконечном разбавлении; k — константа, определяющая зависимость числа гидратации от концентрации электролита. Для исследованных нами растворов были получены следующие значения: $h_0 = 26,14$, $k = 11,85$ для $NaNO_3$, $h_0 = 24,43$, $k = 9,99$ для $NaCl$, $h_0 = 22,71$, $k = 8,26$ для KI , $h_0 = 32,43$, $k = 13,60$ для $MgCl_2$, $h_0 = 39,16$ и $k = 13,89$ для $MgSO_4$. Как видно из экспериментальных данных, выбор экспоненциальной функции для описания концентрационной зависимости чисел гидратации был вполне обоснован. Молярную адиабатическую сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратных оболочек $\beta_{2h} V_{2h}$ и адиабатическую сжимаемость воды в гидратных сферах $\beta_{1h} V_{1h}$ определяли при помощи соотношения (16). Из обработки данных эксперимента (см. табл. 1 и 2) следует, что величины $\beta_{2h} V_{2h}$ и $\beta_{1h} V_{1h}$ не зависят от концентрации, а все изменения адиабатической сжимаемости гидратных комплексов с ростом концентрации растворенного вещества определяются концентрационной зависимостью чисел гидратации. Рисунок 4 демонстрирует линейные зависимости функции $\beta_h V_h$ от числа гидратации h с коэффициентами линейной корреляции не менее чем $R_{\text{corr}} \geq 0,9997$, что подтверждает наше положение о независимости величин $\beta_{2h} V_{2h}$ и $\beta_{1h} V_{1h}$ от концентрации. Следует отметить, что мы склонны оперировать величинами, относящимися именно к стехиометрической смеси ионов, а не к катионам или анионам отдельно. Оперирование величинами, относящимися только к катионам или анионам по нашему мнению не имеет смысла, поскольку значения параметров сольватации, полученные, например, для анионов в растворе одного вещества, не могут быть перенесены на раствор другого вещества (с тем же анионом) в связи



Объемное сжатие $(V_1^* - V_{1h})$, объем V_{1h} и сжимаемость β_{1h} воды в гидратных сферах,
 объем V_{2h} и сжимаемость β_{2h} стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки

| T, K | $(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$ | $V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$ | T, K | $(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$ | $V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{МОЛ}$ | $\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$ |
|-------------------|---|---|---|---|---|--------|---|---|---|---|---|
| NaNO ₃ | | | | | | | | | | | |
| 288,15 | 8,232 | 1,723 | 3,695 | 4,596 | 3,779 | 308,15 | 7,649 | 1,738 | 3,664 | 4,616 | 3,762 |
| 298,15 | 7,928 | 1,730 | 3,680 | 4,600 | 3,776 | | | | | | |
| KI | | | | | | | | | | | |
| 288,15 | 2,2198 | 1,78129 | 4,18478 | 5,02294 | 1,11134 | 303,15 | 1,68116 | 1,79301 | 4,15743 | 5,07133 | 1,10074 |
| 293,15 | 2,11481 | 1,78387 | 4,17872 | 5,05422 | 1,10447 | 308,15 | 1,48061 | 1,79789 | 4,14614 | 5,07706 | 1,0995 |
| 298,15 | 1,79046 | 1,78929 | 4,16607 | 5,05168 | 1,10502 | | | | | | |
| NaCl | | | | | | | | | | | |
| 273,15 | 4,345 | 1,758 | 3,821 | 2,408 | 5,495 | 298,15 | 2,781 | 1,779 | 3,776 | 2,403 | 5,505 |
| 278,15 | 3,923 | 1,762 | 3,812 | 2,407 | 5,496 | 303,15 | 2,607 | 1,783 | 3,767 | 2,403 | 5,505 |
| 283,15 | 3,562 | 1,766 | 3,803 | 2,406 | 5,499 | 313,15 | 2,366 | 1,792 | 3,749 | 2,407 | 5,498 |
| 288,15 | 3,254 | 1,771 | 3,794 | 2,405 | 5,501 | 323,15 | 2,242 | 1,801 | 3,730 | 2,414 | 5,482 |
| 293,15 | 3,000 | 1,775 | 3,785 | 2,404 | 5,504 | | | | | | |
| MgCl ₂ | | | | | | | | | | | |
| 278,15 | 5,212 | 1,749 | 3,327 | 3,224 | 4,958 | 298,15 | 4,501 | 1,762 | 3,303 | 3,172 | 5,039 |
| 283,15 | 4,964 | 1,752 | 3,321 | 3,214 | 4,974 | 303,15 | 4,429 | 1,765 | 3,297 | 3,157 | 5,064 |
| 288,15 | 4,765 | 1,756 | 3,315 | 3,201 | 4,994 | 308,15 | 4,393 | 1,768 | 3,291 | 3,141 | 5,090 |
| 293,15 | 4,612 | 1,758 | 3,309 | 3,187 | 5,015 | | | | | | |
| MgSO ₄ | | | | | | | | | | | |
| 278,15 | 9,241 | 1,709 | 3,127 | 3,091 | 7,390 | 298,15 | 7,880 | 1,728 | 3,093 | 2,923 | 7,815 |
| 283,15 | 8,801 | 1,714 | 3,118 | 3,041 | 7,511 | 303,15 | 7,687 | 1,733 | 3,085 | 2,893 | 7,895 |
| 288,15 | 8,431 | 1,719 | 3,109 | 2,997 | 7,623 | 308,15 | 7,543 | 1,737 | 3,077 | 2,868 | 7,965 |
| 293,15 | 8,127 | 1,724 | 3,101 | 2,957 | 7,724 | | | | | | |

с тем, что имеет место различная концентрационная зависимость сольватации для каждого электролита. Изотермы кажущегося мольного объема $\varphi_V = f(h)$, представленные на рис. 5, соответствуют уравнению (20), в котором величина $(V_1^* - V_{1h})$ является изменением объемного сжатия воды в гидратной сфере; V_{2h} — мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратных сфер, а символ V_{1h} обозначает мольный объем гидратной оболочки стехиометрической смеси ионов электролита. Как видно из этого рисунка, кажущийся мольный объем φ_V линейно зависит от величины h . На основании этого факта можно сделать вывод о том, что величины V_{2h} и V_{1h} не зависят от концентрации электролита, а концентрационная зависимость кажущегося мольного объема определяется изменением чисел гидратации. С ростом температуры наблюдается увеличение мольного объема гидратной воды V_{1h} . Это обстоятельство, по-видимому, объясняется более сильной температурной зависимостью величины V_{1h} по сравнению с температурной зависимостью мольного объема свободного растворителя V_1^* . Температурные зависимости величин V_{1h} и β_{1h} представлены на рис. 6, а численные данные по основным их объемным свойствам гидратного комплекса — в табл. 2.

Интересно сопоставление температурных зависимостей мольного объема воды в сольватной оболочке и мольных объемов чистой воды при различных давлениях, поскольку такое со-

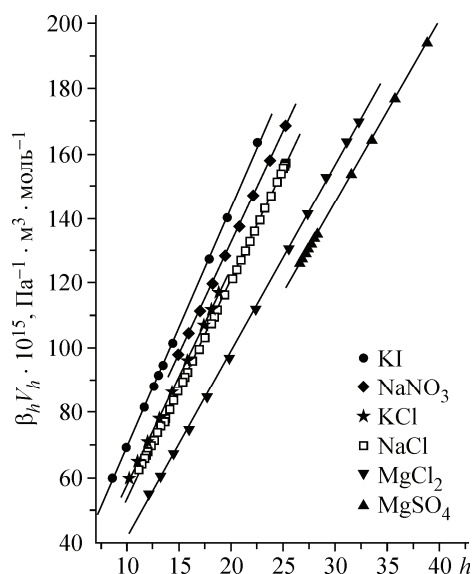


Рис. 4. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов от чисел гидратации в водных растворах KI, NaNO₃, NaCl, KCl, MgCl₂ и MgSO₄

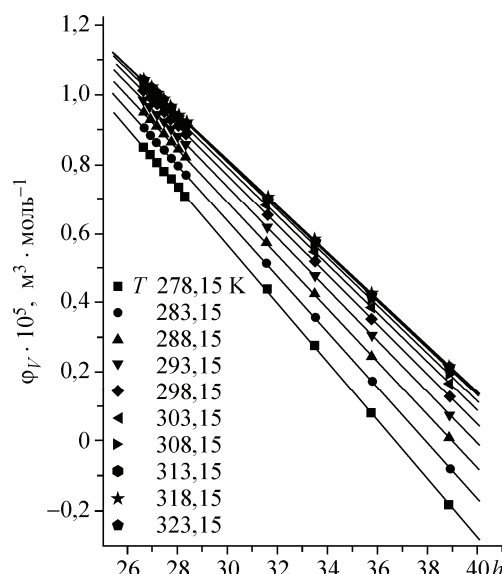


Рис. 5. Зависимость кажущегося молярного объема растворенного вещества φ_V от числа гидратации h в водных растворах MgSO₄

поставление дает возможность оценки взаимодействий растворенное вещество—растворитель. Проведенное сравнение показало, что для молярного объема воды в гидратной оболочке наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры, чем для чистой воды (рис. 7). Такой результат свидетельствует о том, что электрострикционное сжатие воды оказывает более сильное воздействие на ее структуру, чем простое увеличение давления. Можно предполагать, что причина может быть связана с изменением диэлектрической проницаемости воды вблизи

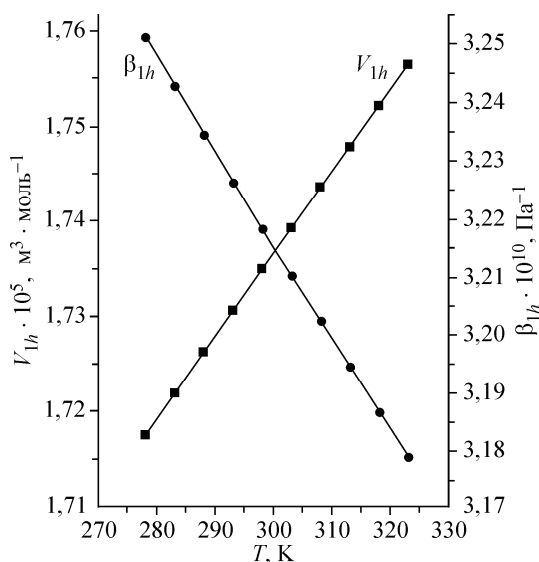


Рис. 6. Температурные зависимости молярного объема V_{1h} и коэффициента сжимаемости β_{1h} воды в гидратных комплексах MgSO₄

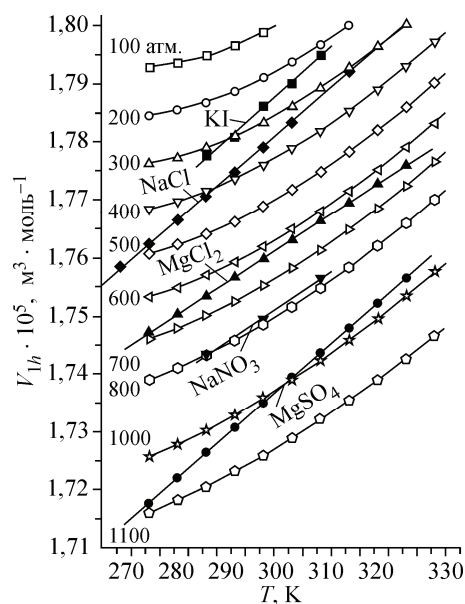


Рис. 7. Температурная зависимость молярного объема гидратной воды в растворах KI, NaCl, MgCl₂, NaNO₃, MgSO₄ и молярного объема чистой воды при различных давлениях

ионов. Как видно из рис. 7, среднее давление при температуре 298,15 К в гидратных сферах ионов NaCl по сравнению с чистой водой составляет величину ~ 360 атм, ~ 358 атм для KCl, 270 атм для KI, 625 атм для $MgCl_2$, 1010 атм для $MgSO_4$.

РАЗРЫВНАЯ ФУНКЦИЯ ВОДЫ КАК РАСТВОРИТЕЛЯ

Молярная адиабатическая сжимаемость гидратного комплекса от числа гидратации $\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h\beta_{1h} V_{1h}$ растет по линейному закону ($R_{\text{corr}} \geq 0,9998$), в котором $\beta_h V_h$ стремится к $\beta_{2h} V_{2h}$ при $h \rightarrow 0$, а $\beta_{1h} V_{1h}$ остается постоянной. Постоянство молярной адиабатической сжимаемости воды в гидратной сфере указывает на независимость величины $\beta_{1h} V_{1h}$ от концентрации электролита в исследованном интервале температур (5—50 °С). В рамках рассмотренной модели кажущийся мольный объем будет равен $\varphi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h})$, где $(V_1^* - V_{1h})$ — объемное сжатие раствора. Линейный характер соотношения между φ_V и h , определенный только путем измерения плотности, указывает на независимость величин V_{2h} и $(V_1^* - V_{1h})$ от концентрации и косвенно указывает на справедливость рассматриваемого подхода.

Однако для того, чтобы окончательно утвердиться в правильности рассматриваемого подхода, была проведена дополнительная проверка описанного метода независимым способом, включающим определение раствора как совокупности гидратных комплексов растворенного вещества и свободного растворителя. Уравнение для молярного объема раствора включает только формальные мольные доли (x_1 и x_2) растворителя и растворенного вещества. Истинные их значения (Z_1 и Z_2) могут быть переписаны через формальные с учетом чисел гидратации h , изменяющиеся с концентрацией:

$$Z_1 = \frac{n_1 - hn_2}{n_1 - hn_2 + n_2} = \frac{x_1 - hx_2}{1 - hx_2}, \quad Z_2 = \frac{n_2}{n_1 - hn_2 + n_2} = \frac{x_2}{1 - hx_2}. \quad (24)$$

При этом исправленный мольный объем (V_m^{II}) и исправленная молярная сжимаемость раствора ($\beta_S V_m^{\text{II}}$) примут значения:

$$V_m^{\text{II}} = \frac{Z_1 \cdot M_1 + Z_2 (M_2 + hM_1)}{d}, \quad (25)$$

$$\beta_S V_m^{\text{II}} = \frac{Z_1 \cdot \beta_1 V_1^* + Z_2 \beta_h V_h}{d}. \quad (26)$$

Тогда величина $\varphi_{K,S}^{\text{II}}$ запишется следующим образом:

$$\varphi_{K,S}^{\text{II}} = \frac{(Z_1 \beta_1 V_1^* + Z_2 \beta_h V_h - Z_1 \beta_1^* V_1^*)}{Z_2}. \quad (27)$$

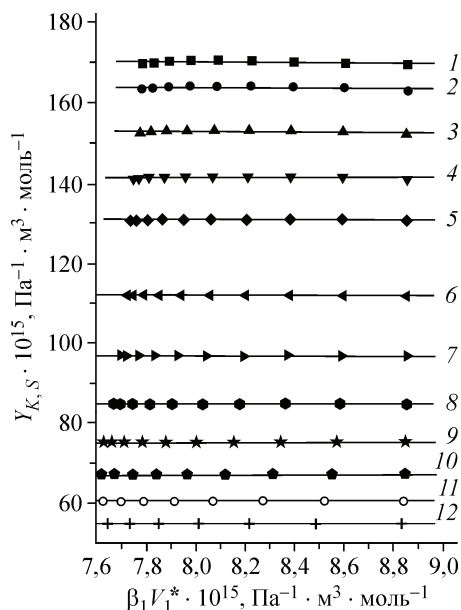
С использованием полученных чисел сольватации величина $Y_{K,S}^{\text{II}}$ становится равной молярной адиабатической сжимаемости гидратного комплекса:

$$Y_{K,S}^{\text{II}} = \varphi_{K,S}^{\text{II}} - (Z_1 / Z_2) \alpha_1^* V_1^* T \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] = \beta_h V_h.$$

Это приводит к независимости $Y_{K,S}^{\text{II}}$ от температуры при всех исследованных концентрациях до ГПС (рис. 8).

Таким образом, главным результатом проведенного исследования является получение четко выраженной линейной зависимости $Y_{K,S} = (\beta_1 V_1^*)$ (см., например, рис. 3), позволяющей рассчитывать значения h и рассматривать число гидратации как основную составляющую концентрационной зависимости сольватации, а температуру представлять как фактор, влияющий на нее через изменение структуры растворителя. Этот результат был подтвержден рядом экспериментов с водными растворами хлоридов, нитратов, тиосульфатов щелочных металлов, кислот, щелочей, аминокислот и пептидов [3, 5—7].

Рис. 8. Соотношение между функцией $Y_{K,S}^H$ и молярной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$ для водных растворов $MgCl_2$ (1 — 0,1, 2 — 0,25, 3 — 0,5, 4 — 0,75, 5 — 1,0, 6 — 1,5, 7 — 2,0, 8 — 2,5, 9 — 3,0, 10 — 3,5, 11 — 4,0, 12 — 4,5 моль/кг)



Рациональный коэффициент активности воды в растворе по Льюису равен $\gamma = a_w/x_1$. Однако не вся вода, содержащаяся в растворе, должна быть включена в расчет коэффициента активности, так как часть растворителя оказывается вовлеченной в сольватную структуру ионов стехиометрической смеси. Концентрация этой воды уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества, и только свободная вода (вода, не включенная в гидратную сферу) может рассматриваться в качестве среды и быть растворителем в полном понимании этого определения: $\gamma_R = \frac{a_w(1-hx_2)}{x_1-hx_2}$.

На рис. 9 представлена зависимость верифицированных коэффициентов активности растворителя γ_R от числа гидратации. Активности воды заимствованы из [13, 14]. Зависимости $\gamma_R = f(h)$ представляют собой типичный пример разрывной функции, описывающей скачкообразное изменение состояния растворителя в растворе. В соответствии с приведенным ранее уравнением величина h определяется выражением $h = h_0 \cdot \exp(-kx_2)$. Именно определение чисел гидратации посредством соотношения $h = h_0 \cdot \exp(-kx_2)$ позволяет говорить о том, что концентрационная зависимость коэффициента активности имеет вид разрывной функции. В области разрыва наблюдается резкое изменение γ_R , связанное с переходом растворителя в новое состояние в растворе. В этой области концентрационного интервала значение γ_R совпадает с областью температурной инверсии молярной адиабатической сжимаемости раствора, характеризующей границу полной сольватации. При малых значениях x_2 (при больших значениях h) в зоне А наблюдается подъем верифицированного коэффициента активности воды от 1 до точки максимума, определяющей переход свободного растворителя в координационные сферы ионов, а затем (в зоне В) от точки минимума начинается подъем γ_R , связанный с удалением растворителя из гидратированных ионных пар или тройников при увеличении концентрации. После ГПС ион-

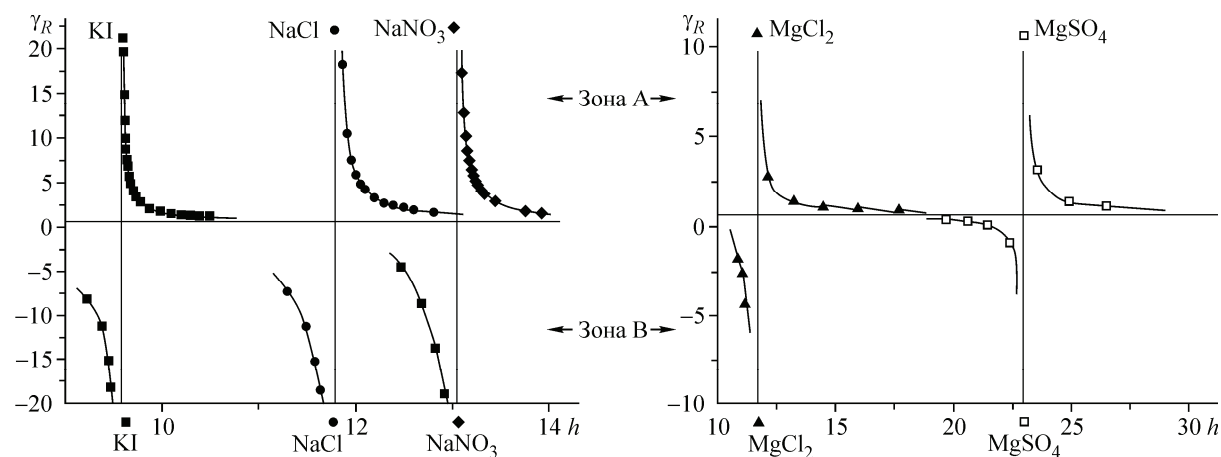


Рис. 9. Зависимость верифицированного коэффициента активности растворителя γ_R от чисел сольватации h в водных растворах исследованных электролитов при 298,15 К

ионное взаимодействие приводит к постепенному вытеснению из внутренней координационной сферы растворителя, который и используется для гидратации последующих порций электролита. Раствор существует как до ГПС, так и после этой границы. Поэтому $Z_1 = \frac{x_1 - hx_2}{1 - hx_2}$ является

мольной долей некоординированной воды до ГПС, а после этой границы — мольной долей воды, вытесненной из гидратных сфер в результате ион-ионного взаимодействия с учетом предыдущей свободной воды в растворе. На границе полной сольватации $Z_1 = 0$, и поэтому появляется возможность точного экспериментального определения ГПС. Вполне очевидно, что верифицированный коэффициент активности растворенного вещества может быть определен аналогичным способом по методу Гиббса—Дюгема.

Весьма существенным является вопрос о причинах изменения коэффициента активности растворителя при уменьшении его концентрации в растворе. В зоне А это происходит из-за затруднения при переходе свободной воды к ионам при уменьшении ее концентрации, несмотря на сокращение числа гидратации h . Подъем коэффициента активности воды после ГПС (зона В) определяется дегидратацией стехиометрической смеси ионов, переходом растворителя из внутренней сферы в объем раствора для последующей сольватации дополнительных порций электролита. На характер этого подъема может оказывать существенное влияние образование кристаллосольватов, и изучение этого эффекта может иметь важное значение для исследования причин предкристаллизации.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что основной причиной экстремальной концентрационной зависимости коэффициента активности растворителя является различный характер его взаимодействия с растворенным веществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода: структура, состояние, сольватация / Под ред. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 2003.
2. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии. – 2004. – **16**. – С. 2095 – 2100.
3. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. // Electrochim. Acta. – 2009. – **54**. – P. 6455 – 6463.
4. Onori G. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 510 – 516.
5. Афанасьев В.Н., Устинов А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – **51**. – С. 3 – 11.
6. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 212 – 223.
7. Afanas'ev V.N. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 6541 – 6563.
8. Зайцев А.А., Афанасьев В.Н. // Вестн. ИВГУ. – 2009. – вып. 2. – С. 39 – 44.
9. Okhulkov A.V., Dermianets Y.N., Gorbaty Y.E. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 1578 – 1687.
10. Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P. // J. Solut. Chem. – 1987. – **16**. – P. 269 – 283.
11. Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J. // J. Solut. Chem. – 1986. – **15**. – P. 989 – 1002.
12. Zaitsev I.D., Aseev G.G. Physical-Chemical Properties of Binary and Multicomponent Solutions of Inorganic Substances. Reference Media. – М.: Khimia, 1988.
13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – М.: Иностран. лит-ра, 1963.
14. Микулин Г.И. Вопросы физической химии растворов электролитов. – М.: Химия, 1968.