

УДК 541.8

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ NaCl  
В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ****В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*  
E-mail: vna@isc-ras.ru*Статья поступила 17 апреля 2012 г.**С доработки — 30 мая 2012 г.*

На основании собственных и литературных данных по плотности, скорости распространения ультразвука и изобарной теплоемкости исследовались концентрационные, температурные и барические зависимости чисел сольватации водных растворов NaCl. Показано, что в интервале условий:  $m = 0—6,0$  моль·кг<sup>-1</sup>,  $p = 1—1000$  бар,  $T = 283,15—323,15$  К — числа сольватации уменьшаются при возрастании концентрации, давления и температуры.

**Ключевые слова:** условная сжимаемость гидратных комплексов, условная сжимаемость свободного растворителя, гидратация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Согласно современным представлениям любое отклонение свойств реальных растворов электролитов от свойств идеальных растворов может быть связано с процессами сольватации [ 1 ]. Существует огромное количество как теоретических, так и экспериментальных методов, позволяющих описывать явления сольватации в растворах. Обзор этих методов можно найти, например, в работе [ 2 ]. Однако такие величины как числа гидратации, полученные различными методами, зачастую не согласуются друг с другом [ 2, 3 ], поэтому дальнейшие исследования в этой области представляют значительный интерес. Целью данной работы являлось получение аналитического уравнения, определяющего числа сольватации для описания концентрационных, температурных и барических зависимостей чисел сольватации в водных растворах на примере водных растворов хлорида натрия. Выбор водных растворов хлорида натрия был продиктован теми соображениями, что подобные растворы являются одной из наиболее изученных систем и для них легко найти весьма надежные литературные данные по плотности, скорости распространения ультразвука и изобарной теплоемкости [ 4 ].

**ВЫБОР МОДЕЛИ РАСТВОРА**

Согласно используемой модели мольный объем раствора может быть представлен в виде соотношения

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

В этом соотношении введены следующие обозначения:  $V_m$  — мольный объем раствора;  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли растворителя и растворенного вещества;  $V_1^*$  — мольный объем свободного растворителя, не вошедшего в сольватные образования;  $h$  — число сольватации;  $V_h$  — мольный объем сольватных комплексов. Следует также отметить, что в рамках используемой модели мольный объем свободного растворителя является в точности таким же, как и для чистого растворите-

ля. Выражение для мольной адиабатической сжимаемости раствора  $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$  может быть получено из уравнения (1) путем дифференцирования его по давлению  $p$  при постоянной энтропии раствора  $S_m = \text{const}$ .

Выражение, стоящее в правой части уравнения (1), содержит три величины, которые могут зависеть от давления:  $V_1^*$ ,  $V_h$  и  $h$ . Если считать, что от давления зависит только величина  $V_1^*$ , то мы получим модифицированное уравнение Пасынского [ 5 ]

$$\beta_S V_m = (x_1 - h x_2) \beta_1 V_1^*, \quad (2)$$

в котором величина  $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$  является условной молярной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя. Отметим, что термином условная сжимаемость мы обозначаем величины, в которых часть объема раствора, например объем свободного растворителя, сжимается при постоянной энтропии раствора.

Соотношение (2) является именно модифицированным уравнением Пасынского, поскольку он предполагал, что сжатие объема  $V_1^*$  при постоянной энтропии раствора  $S_m = \text{const}$  точно такое же, как и при постоянной энтропии растворителя  $S_1^* = \text{const}$ . Это предположение математически можно выразить в виде следующего соотношения

$$\beta_1^* = \beta_1, \quad (3)$$

где  $\beta_1^* = -\frac{1}{V_1^*} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ ,  $\beta_1 = -\frac{1}{V_1^*} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ . Уравнение (2) совместно с соотношением (3)

довольно широко используется в ряде современных работ [ 6, 7 ]. Однако против выражения (3) имеются достаточно серьезные возражения, приведенные в работе Бландамера [ 8 ] или ряде наших работ [ 9, 10 ]. Как было показано в работе [ 9 ], связь между величинами  $\beta_1^*$  и  $\beta_1$  дается выражением

$$\beta_1 = \beta_1^* + \alpha_1^* T \cdot [(\alpha_1^* / \sigma_1^*) - (\alpha_m / \sigma_m)], \quad (4)$$

в котором введены следующие 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 раство-

ра;  $\sigma_m = \frac{T \cdot (\partial S_m / \partial T)_p}{V_1^*}$  — 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, приходящая-

ся на единицу его объема. Для растворов веществ обладающих весьма малой растворимостью в данном растворителе разница между выражениями (3) и (4) незначительна, однако для веществ со значительной растворимостью следует предпочесть уравнение (4). При выводе формулы (2) было сделано предположение, что сжимаемость ионного сольвата равна нулю. Однако известно, что такое предположение справедливо лишь в первом приближении [ 11 ]. Попытку учета сжимаемости сольватных комплексов наряду со сжимаемостью свободного растворителя предпринял Онори в работе [ 12 ], однако полученные им результаты могут вызвать сомнение, поскольку вместо соотношения (4) он использовал выражение (3). По сути, выражение для молярной адиабатической сжимаемости раствора учитывает зависимость от давления не только величины  $V_1^*$ , но и  $V_h$ .

Дифференцируя выражение (1) по давлению при постоянной энтропии раствора с учетом зависимости величин  $V_1^*$  и  $V_h$  от давления, мы получили модифицированное уравнение Онори

для молярной адиабатической сжимаемости раствора [ 9, 10 ]

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* + x_2 \beta_h V_h, \quad (5)$$

в котором величина  $\beta_1$  определяется соотношением (4), а  $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$  является условной молярной адиабатической сжимаемостью сольватных комплексов. Как показано в работе [ 13 ], использование соотношения (5) ведет к независимости величин  $h$  и  $\beta_h V_h$  от температуры. Независимость чисел сольватации от температуры может быть подвергнута критике хотя бы на основании данных по растворимости электролитов [ 18 ].

Кроме того, в работе [ 13 ] было показано, что учет зависимости чисел сольватации от температуры  $T$  можно произвести, учитывая зависимость  $p$  от давления, наряду с аналогичными зависимостями для величин  $V_1^*$  и  $V_h$  при дифференцировании соотношения (1) по давлению при постоянной энтропии раствора:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* + (\partial h / \partial p)_{S_m} x_2 V_1^* + x_2 \beta_h V_h. \quad (6)$$

Отметим, что в соотношении (6) член  $(\partial h / \partial p)_{S_m} x_2 V_1^*$  отвечает за зависимость  $h$  от давления.

Стремясь описать раствор электролита в самом общем виде, мы получили систему из двух уравнений (1) и (6) с четырьмя неизвестными:  $h$ ,  $(\partial h / \partial p)_{S_m}$ ,  $\beta_h$  и  $V_h$ . Казалось бы, такая система не имеет решения, но как будет показано далее выражение для  $h$  может быть найдено в явном виде.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ

Рассмотрим метод определения числа сольватации. В качестве исходных уравнений модели будем использовать выражения (1) и (6). Введем новую переменную  $\xi_1$

$$\xi_1 = (\partial h / \partial p)_{S_m} x_2 V_1^* + x_2 \beta_h V_h. \quad (7)$$

С учетом соотношения (7) выражение (6) можно записать в виде:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* + \xi_1. \quad (8)$$

Выразим величину  $(x_1 - hx_2)V_1^*$  из соотношений (1) и (8)

$$(x_1 - hx_2)V_1^* = V_m - x_2 V_h, \quad (9)$$

$$(x_1 - hx_2)V_1^* = \frac{\beta_S}{\beta_1} V_m - \frac{\xi_1}{\beta_1}. \quad (10)$$

Равенство левых частей уравнений (9) и (10) приводит нас к выводу о том, что величина  $x_2 V_h$  может быть представлена соотношением

$$x_2 V_h = \left( \frac{\beta_1 - \beta_S}{\beta_1} \right) V_m + \frac{\xi_1}{\beta_1}. \quad (11)$$

Известно, что для коэффициента адиабатической сжимаемости  $\beta_S$  имеет место следующее равенство

$$\beta_S = \frac{1}{\rho U^2} = \frac{V_m}{MU^2}, \quad (12)$$

где  $M = (x_1 M_1 + x_2 M_2)$  — молярная масса раствора;  $M_1$  — молярная масса растворителя;  $M_2$  — молярная масса растворенного вещества;  $\rho$  — плотность раствора;  $U$  — скорость ультразвука в растворе.

Следовательно, для величины  $\beta_S V_m$  можно записать следующее выражение

$$\beta_S V_m = \frac{V_m^2}{MU^2}. \quad (13)$$

Подставив выражение (1) в соотношение (13), получим

$$\beta_S V_m = \frac{[(x_1 - hx_2)V_1^*]^2}{MU^2} + 2 \frac{(x_1 - hx_2)V_1^* \cdot x_2 V_h}{MU^2} + \frac{[x_2 V_h]^2}{MU^2}. \quad (14)$$

Также легко показать, что имеет место следующее соотношение для величины  $\beta_1$ , являющейся коэффициентом условной молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя

$$\beta_1 = \frac{\beta_1}{\beta_S} \beta_S = \frac{\beta_1}{\beta_S} \frac{V_m}{MU^2} = \frac{\beta_1}{\beta_S} \frac{(x_1 - hx_2)V_1^*}{MU^2} + \frac{\beta_1}{\beta_S} \frac{x_2 V_h}{MU^2}. \quad (15)$$

Из выражения (15) следует, что справедливо уравнение (16)

$$(x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* = \frac{\beta_1}{\beta_S} \frac{[(x_1 - hx_2)V_1^*]^2}{MU^2} + \frac{\beta_1}{\beta_S} \frac{(x_1 - hx_2)V_1^* \cdot x_2 V_h}{MU^2}. \quad (16)$$

Используя соотношение (8), можно показать, что величина  $\xi_1$ , определяемая уравнением (7), может быть представлена в виде:

$$\xi_1 = \beta_S V_m - (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^*. \quad (17)$$

Выражение (17) может быть приведено к виду (18) путем подстановки в него уравнений (14) и (16)

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\beta_S MU^2} (\beta_S - \beta_1) [(x_1 - hx_2)V_1^*]^2 + \\ &+ \frac{1}{\beta_S MU^2} (2\beta_S - \beta_1) (x_1 - hx_2)V_1^* \cdot x_2 V_h + \frac{\beta_S}{\beta_S MU^2} [x_2 V_h]^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Введем новую переменную  $\xi_2$

$$\xi_2 = (x_1 - hx_2)V_1^*. \quad (19a)$$

С учетом того, что имеет место следующее соотношение

$$\beta_S MU^2 = V_m, \quad (19b)$$

вместо выражения (18) можно записать

$$\xi_1 V_m = (\beta_S - \beta_1)\xi_2^2 + (2\beta_S - \beta_1)\xi_2 x_2 V_h + \beta_S [x_2 V_h]^2. \quad (20)$$

Соотношение (20) можно упростить. Для этого выражение (11) представим в виде:

$$x_2 V_h = \left( \frac{\beta_1^2 - \beta_S \beta_1}{\beta_1^2} \right) V_m + \frac{\beta_1 \xi_1}{\beta_1^2}. \quad (21)$$

Кроме того, отметим, что из формулы (11) также следует выражение (22)

$$[x_2 V_h]^2 = \left[ \left( \frac{\beta_1 - \beta_S}{\beta_1} \right) V_m \right]^2 + 2 \left( \frac{\beta_1 - \beta_S}{\beta_1} \right) V_m \frac{\xi_1}{\beta_1} + \frac{\xi_1^2}{\beta_1^2}. \quad (22)$$

Подставив соотношения (21) и (22) в (20), получим

$$\begin{aligned} \xi_1 V_m &= (\beta_S - \beta_1)\xi_2^2 + (2\beta_S - \beta_1)\xi_2 \frac{(\beta_1^2 - \beta_S \beta_1)V_m}{\beta_1^2} + \frac{(2\beta_S \beta_1 - \beta_1^2)}{\beta_1^2} \xi_2 \xi_1 + \\ &+ \frac{(\beta_S \beta_1^2 - 2\beta_S^2 \beta_1 + \beta_S^3)V_m^2}{\beta_1^2} + \frac{(2\beta_1 \beta_S - 2\beta_S^2)V_m}{\beta_1^2} \xi_1 + \frac{\beta_S \xi_1^2}{\beta_1^2}. \end{aligned} \quad (23)$$

Очевидно, что выражение (23) можно существенно упростить, представив его в виде:

$$\begin{aligned} \xi_1 \beta_1^2 V_m &= (\beta_1^2 \beta_S - \beta_1^3)\xi_2^2 + (3\beta_S \beta_1^2 - 2\beta_1 \beta_S^2 - \beta_1^3)V_m \xi_2 + (2\beta_S \beta_1 - \beta_1^2)\xi_2 \xi_1 + \\ &+ (\beta_S \beta_1^2 - 2\beta_S^2 \beta_1 + \beta_S^3)V_m^2 + (2\beta_1 \beta_S - 2\beta_S^2)V_m \xi_1 + \beta_S \xi_1^2. \end{aligned} \quad (24)$$

Легко видеть, что соотношение (24) является квадратным уравнением относительно переменной  $\xi_1$ . Решением этого уравнения будет выражение

$$\xi_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}. \quad (25)$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$ , входящие в соотношение (25), определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} a &= \beta_S, \\ b &= V_m(2\beta_1\beta_S - 2\beta_S^2 - \beta_1^2) + (2\beta_S\beta_1 - \beta_1^2)\xi_2, \\ c &= (\beta_S\beta_1^2 - 2\beta_S^2\beta_1 + \beta_S^3)V_m^2 + (\beta_1^2\beta_S - \beta_1^3)\xi_2^2 + (3\beta_S\beta_1^2 - 2\beta_1\beta_S^2 - \beta_1^3)V_m\xi_2. \end{aligned} \quad (26)$$

Предположим, что оба корня соотношения (24) тождественно равны друг другу  $\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \equiv \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ . Известно, что равенство корней квадратного уравнения возможно лишь в случае равенства нулю выражения  $b^2 - 4ac$ . Таким образом, дальнейшие наши рассуждения будут связаны с анализом соотношения

$$b^2 - 4ac = 0, \quad (27)$$

в котором величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяются соотношениями (26). На основании условия (27) выражение (25) следует записать в виде

$$\xi_1 = \frac{-b}{2a}. \quad (28)$$

Подставив в (28) значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$ , получим следующее уравнение:

$$\xi_1 = \left( \frac{\beta_1^2}{2\beta_S} + \beta_S - \beta_1 \right) V_m + \left( \frac{\beta_1^2}{2\beta_S} - \beta_1 \right) \xi_2. \quad (29)$$

Вместе с тем значение  $\xi_1$  определяется выражением (17). Подставив (17) в (29), получим уравнение для величины  $\xi_2$ :

$$\xi_2 = \frac{2\beta_S V_m}{\beta_1} - V_m. \quad (30)$$

Однако можно использовать и условие (27), которое приводит к квадратному уравнению относительно переменной  $\xi_2$ :

$$a_2 \xi_2^2 + b_2 \xi_2 + c_2 = 0. \quad (31)$$

Решением этого уравнения будет выражение

$$\xi_2 = \frac{-b_2 \pm \sqrt{b_2^2 - 4a_2 c_2}}{2a_2}, \quad (32)$$

в котором

$$\begin{aligned} a_2 &= \beta_1^4, \\ b_2 &= (2\beta_1^4 - 4\beta_1^3\beta_S)V_m, \\ c_2 &= (4\beta_1^2\beta_S^2 - 4\beta_1^3\beta_S + \beta_1^4)V_m^2. \end{aligned} \quad (33)$$

Нетрудно убедиться, что выражение, стоящее под знаком квадратного корня  $b_2^2 - 4a_2 c_2$ , равно нулю. Подставив параметры  $a_2$ ,  $b_2$  и  $c_2$  в уравнение (32), получим выражение в точности совпадающее с (30). Таким образом, можно сделать вывод о том, что тождественное равенство друг другу корней уравнения (24) ведет к единственности решения для величины  $\xi_2$ , а следовательно, для числа сольватации  $h$  при фиксированных значениях параметров  $p$ ,  $T$  и  $x_2$ .

Если же брать любой из корней:  $\xi_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$  или  $\xi_1 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ , то при фиксированных значениях параметров  $p$ ,  $T$  и  $x_2$  величина  $\xi_2$  может иметь сразу несколько значений. Действительно, параметр  $\xi_2$  должен удовлетворять единственному условию

$$\xi_2 \geq 0. \quad (34)$$

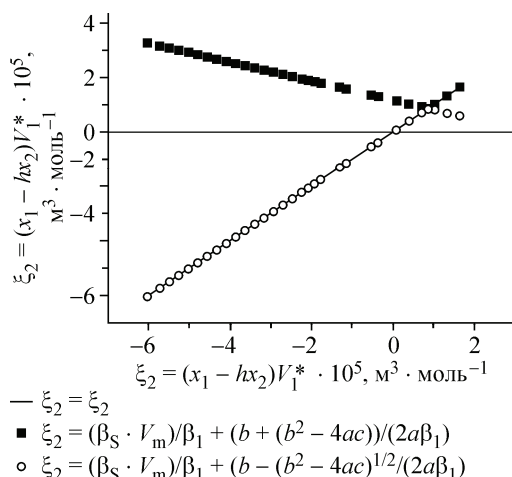


Рис. 1. Зависимость функции  $\xi_2$ , найденной различными способами, от переменной  $\xi_2$  при давлении 1 атм,  $T$  283,15 К и моляльности  $m$  2,5 моль  $\cdot$  кг $^{-1}$  (значения  $h$  варьировались от 0 до 100) для водных растворов NaCl

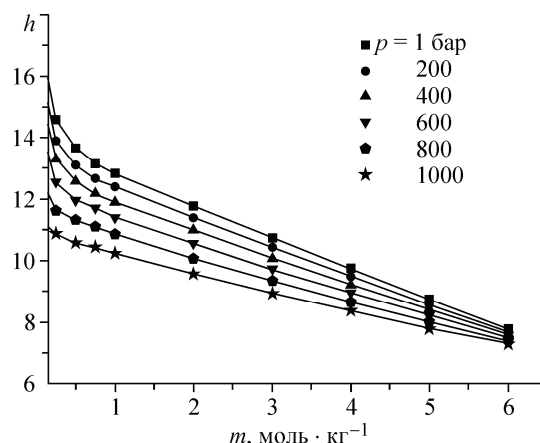


Рис. 2. Зависимость чисел гидратации от концентрации в водных растворах NaCl при  $T$  283,15 К

Как видно из рис. 1, при фиксированных значениях параметров  $p$ ,  $T$  и  $x_2$  условию (34) удовлетворяет целая серия значений  $\xi_2$ . Это свидетельствует о том, что в заданных условиях возможна целая серия чисел сольватации. Однако по своему физическому смыслу значение  $h$  должно быть единственным при фиксированных значениях параметров  $p$ ,  $T$  и  $x_2$ . Следует отметить, что нам достаточно провести проверку решений уравнения (24) только при одном наборе значений температуры, давления и концентрации. Это объясняется тем, что выражение (24) является справедливым для любого набора этих параметров, и решение для одного набора должно быть справедливым и для всех остальных. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что параметр  $\xi_2$  должен определяться соотношением (30). При использовании выражения (30) значения чисел сольватации легко находятся из уравнения

$$h = \frac{x_1}{x_2} - \frac{\xi_2}{x_2 V_1^*}. \quad (35)$$

#### ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

С целью проверки выражения (30) нами было проведено исследование водных растворов хлорида натрия в интервале условий:  $m = 0$ —6,0 моль  $\cdot$  кг $^{-1}$ ,  $p = 1$ —1000 бар,  $T = 283,15$ —323,15 К. Данные по плотностям, теплоемкости и адиабатической сжимаемости были заимствованы из работ [14—17]. Используя выражения (30) и (35), мы определили числа сольватации для водных растворов хлорида натрия в интервале условий:  $m = 0$ —6,0 моль  $\cdot$  кг $^{-1}$ ,  $p = 1$ —1000 бар,  $T = 283,15$ —323,15 К. Результаты этих расчетов представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 2. Как видно из рис. 2 значения чисел сольватации убывают с ростом концентрации, температуры и давления. Уменьшение чисел сольватации с ростом концентрации растворенного вещества вполне может быть объяснено увеличением степени перекрытия сольватных сфер ионов. Уменьшение чисел сольватации с ростом температуры находит свое объяснение в данных по растворимости [18]. Коль скоро растворимость увеличивается с ростом температуры, то представляется очевидным, что числа сольватации должны уменьшаться. Уменьшение чисел сольватации с ростом давления может быть объяснено трудностями электрострикционного сжатия воды ионами при повышенных давлениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что для определения чисел сольватации в широком интервале температур, давлений и концентраций можно использовать уравнение (35). Хотя исследовались только водные растворы хлорида натрия, следует предполагать, что подобная схема расчета чисел сольватации будет верна и для других электролитов и неэлектролитов в водных и неводных растворителях.

Т а б л и ц а 1

Концентрационная и температурная зависимость чисел гидратации в водных растворах хлорида натрия при давлениях 1—1000 бар \*

$m$ , МОЛЬ · КГ <sup>-1</sup>	$h$					$m$ , МОЛЬ · КГ <sup>-1</sup>	$h$				
	283,15 К	293,15 К	303,15 К	313,15 К	323,15 К		283,15 К	293,15 К	303,15 К	313,15 К	323,15 К
$p = 1$ бар						$p = 600$ бар					
0,25	14,59	13,23	11,96	11,36	10,75	0,5	11,96	10,85	9,75	9,16	8,75
0,5	13,67	12,36	11,38	10,86	10,30	0,75	11,71	10,61	9,59	9,03	8,64
0,75	13,14	11,91	11,03	10,40	10,04	1	11,40	10,28	9,35	8,75	8,38
1	12,83	11,62	10,72	10,14	9,76	2	10,57	9,54	8,74	8,21	7,86
2	11,77	10,63	9,86	9,36	8,98	3	9,73	8,84	8,15	7,67	7,34
3	10,74	9,77	9,07	8,61	8,27	4	8,96	8,23	7,65	7,24	6,92
4	9,73	8,90	8,32	7,91	7,65	5	8,20	7,63	7,16	6,81	6,54
5	8,75	8,08	7,61	7,27	7,03	6	7,50	7,08	6,71	6,42	6,17
6	7,77	7,28	6,90	6,64	6,45						
$p = 200$ бар						$p = 800$ бар					
1	12,40	11,21	10,31	9,73	9,35	0,5	11,31	10,28	9,14	8,52	8,18
2	11,40	10,29	9,52	9,00	8,63	0,75	11,09	10,04	8,96	8,42	8,00
3	10,43	9,48	8,79	8,33	7,98	1	10,6	9,79	8,86	8,25	7,90
4	9,49	8,68	8,11	7,70	7,42	2	10,07	9,09	8,28	7,74	7,41
5	8,57	7,94	7,46	7,12	6,87	3	9,36	8,49	7,81	7,32	7,00
6	7,68	7,21	6,84	6,57	6,36	4	8,67	7,97	7,39	6,98	6,65
						5	8,00	7,47	6,99	6,63	6,35
						6	7,40	7,00	6,64	6,33	6,06
$p = 400$ бар						$p = 1000$ бар					
0,5	12,57	11,38	10,32	9,75	9,28	0,5	10,54	9,61	8,44	7,80	7,54
0,75	12,16	11,00	10,02	9,43	9,03	0,75	10,42	9,44	8,31	7,79	7,36
1	11,90	10,74	9,82	9,23	8,85	1	10,24	9,24	8,30	7,70	7,36
2	10,99	9,91	9,13	8,60	8,24	2	9,57	8,64	7,82	7,28	6,97
3	10,08	9,15	8,46	7,99	7,65	3	8,95	8,13	7,45	6,96	6,65
4	9,23	8,46	7,88	7,47	7,17	4	8,36	7,71	7,13	6,72	6,37
5	8,39	7,79	7,31	6,97	6,71	5	7,79	7,32	6,85	6,50	6,20
6	7,59	7,14	6,77	6,49	6,27	6	7,31	6,94	6,58	6,25	5,95

\* Экспериментальные данные заимствованы из работ [ 4, 14, 15 ].

Т а б л и ц а 2

Концентрационная и температурная зависимости чисел гидратации  $h$   
в водных растворах NaCl при давлении 1 атм \*

$m$ , МОЛЬ · КГ <sup>-1</sup>	$h$							
	278,15 К	283,15 К	288,15 К	293,15 К	298,15 К	303,15 К	313,15 К	323,15 К
0,1	15,21	14,24	13,48	12,77	12,26	11,89	11,15	10,67
0,2	15,04	14,09	13,34	12,64	12,14	11,77	11,05	10,57
0,3	14,87	13,94	13,20	12,51	12,02	11,66	10,94	10,48
0,4	14,71	13,79	13,07	12,39	11,90	11,54	10,84	10,38
0,5	14,55	13,64	12,93	12,27	11,78	11,43	10,74	10,29
0,6	14,39	13,50	12,80	12,15	11,67	11,32	10,64	10,19
0,7	14,23	13,35	12,67	12,03	11,56	11,21	10,54	10,10
0,8	14,08	13,21	12,54	11,91	11,44	11,11	10,45	10,01
0,9	13,92	13,07	12,42	11,80	11,33	11,00	10,35	9,92
1,0	13,77	12,94	12,29	11,68	11,23	10,90	10,26	9,83
1,2	13,48	12,67	12,05	11,46	11,01	10,69	10,07	9,66
1,4	13,19	12,41	11,81	11,24	10,80	10,49	9,89	9,49
1,5	13,05	12,28	11,69	11,13	10,70	10,39	9,80	9,41
1,6	12,92	12,16	11,58	11,03	10,60	10,30	9,71	9,32
1,8	12,64	11,91	11,35	10,82	10,41	10,11	9,54	9,16
2,0	12,38	11,67	11,13	10,62	10,21	9,92	9,37	9,01
2,2	12,13	11,44	10,92	10,42	10,03	9,74	9,21	8,85
2,4	11,88	11,21	10,71	10,23	9,84	9,57	9,05	8,70
2,5	11,76	11,10	10,60	10,14	9,75	9,48	8,97	8,63
2,6	11,64	10,99	10,50	10,05	9,67	9,40	8,90	8,55
2,8	11,40	10,77	10,31	9,86	9,49	9,23	8,74	8,41
3,0	11,17	10,56	10,11	9,69	9,32	9,07	8,60	8,27
3,2	10,95	10,36	9,92	9,51	9,16	8,91	8,45	8,14
3,4	10,73	10,16	9,74	9,34	9,00	8,75	8,31	8,00
3,5	10,63	10,06	9,65	9,26	8,92	8,68	8,24	7,94
3,6	10,52	9,97	9,56	9,18	8,84	8,60	8,17	7,87
3,8	10,31	9,78	9,39	9,02	8,69	8,45	8,04	7,74
4,0	10,11	9,59	9,22	8,86	8,54	8,30	7,90	7,62
4,2	9,92	9,42	9,05	8,71	8,39	8,17	7,78	7,50
4,4	9,73	9,24	8,89	8,56	8,25	8,03	7,65	7,38
4,5	9,64	9,16	8,81	8,49	8,18	7,96	7,59	7,32
4,6	9,54	9,07	8,73	8,41	8,11	7,89	7,53	7,26
4,8	9,36	8,90	8,58	8,27	7,97	7,76	7,41	7,15
5,0	9,19	8,74	8,43	8,13	7,84	7,64	7,29	7,04
5,2	9,02	8,58	8,28	8,00	7,71	7,51	7,17	6,93
5,4	8,85	8,43	8,14	7,86	7,58	7,39	7,06	6,82
5,5	8,77	8,35	8,07	7,80	7,52	7,33	7,01	6,77
5,6	8,69	8,28	8,00	7,73	7,46	7,27	6,95	6,72
5,8	8,53	8,13	7,86	7,61	7,34	7,15	6,84	6,62
6,0	8,37	7,99	7,73	7,48	7,22	7,04	6,74	6,52

\* Экспериментальные данные заимствованы из работ [ 4, 16, 17 ].



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kutepov A.M.* Water: structure, state, solvation. – Moscow: Nauka (Science), 2003.
2. *Ohtaki H.* // *Monath. Chem.* – 2001. – **132**. – P. 1237 – 1253.
3. *Hinton J.E., Amis E.S.* // *Chem. Rev.* – 1971. – **71**. – P. 627 – 683.
4. *Zaitsev I.D., Aseev G.G.* Physical Chemical Properties of Binary and Multicomponent Solutions of Inorganic Substances. – Moscow: Khimija, 1988.
5. *Пасьинский А.Г.* // *Журн. физ. химии.* – 1938. – **10**. – С. 606 – 628.
6. *Gliniski J., Keller B., Legendziewicz J., Samela S.* // *J. Mol. Struct.* – 2001. – **559**. – P. 59 – 66.
7. *Branca C., Magazu S., Maisano G.* // *J. Biol. Phys.* – 2000. – **26**. – P. 295 – 306.
8. *Blandame M.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – **94**. – P. 1057 – 1062.
9. *Afanasiev V.N., Ustinov A.N.* // *J. Solut. Chem.* – 2007. – **36**. – P. 853 – 868.
10. *Afanas'ev V.N.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – **115**. – P. 6541 – 6563.
11. *Savitskas R.I., Tsiparis N.P.* // *Russ. Acoust. J.* – 1977. – **23**. – P. 471 – 473.
12. *Onori G.* // *J. Chem. Phys.* – 1988. – **89**. – P. 510 – 516.
13. *Устинов А.Н., Афанасьев В.Н.* // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**. – С. 338 – 347.
14. *Pitzer S.K., Peier J.C., Busey R.H.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1984. – **13**. – P. 1 – 102.
15. *Rogers P.S., Pitzer S.K.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1982. – **11**, N 1. – P. 15 – 81.
16. *Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J.* // *J. Solut. Chem.* – 1986. – **15**. – P. 989 – 1002.
17. *Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P.* // *J. Solut. Chem.* – 1987. – **16**. – P. 269 – 283.
18. *Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. – М.—Л.: изд-во АН СССР, 1962.