

УДК 544.3:544.355-128

**СИСТЕМА H₂O—NH₄Cl.
ТЕРМОДИНАМИКА И СТРУКТУРА ПЕРЕСЫЩЕННЫХ (8÷28*m*) РАСТВОРОВ
ПРИ 298,15 К**

В.П. Королёв

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
E-mail: korolev@isuct.ru

Статья поступила 23 апреля 2013 г.

Определены термодинамические характеристики пересыщенных (8÷28*m*) водных растворов хлорида аммония при 298,15 К: активность воды, ее парциальные молярные энтальпия, объем, избыточная энтропия, осмотические коэффициенты, плотность, гидратные числа соли. Относительная влажность над раствором уменьшается от 75,6 (8*m* раствор) до 44,7% (28*m* раствор). Найдена прямо пропорциональная зависимость между энтальпийной и энтропийной характеристиками. Отрицательные значения неидеальной составляющей энергии Гиббса определяются структурными эффектами (избыточной энтропией). Избыточная энтропия воды имеет одинаковое значение 1,8 Дж/(моль·К) в пересыщенных 12*m* NaCl и 28*m* NH₄Cl. Отношение 12/28 = 3/7 выполняется и для других "изоэнтропийных" моляльностей указанных солей.

Ключевые слова: термодинамика, водный раствор, хлорид аммония.

Ион NH₄⁺ больше по размеру, чем K⁺ [1]. С этим согласуется уменьшение экзотермичности гидратации иона при переходе от K⁺ к NH₄⁺ [2]. Однако характеристики, более чувствительные к структуре раствора, перемещают NH₄⁺ в сторону ионов меньшего размера. Так, по величине изотопного эффекта (H → D) в теплоте гидратации ион аммония расположен левее Li⁺ [3].

Особый интерес представляет такая структурно чувствительная характеристика как избыточная энтропия воды $\Delta\bar{S}_1^E$ [4], параметры которой приведены в табл. 1 для трех солей при четырех значениях моляльности раствора*. Отрицательные значения $\Delta\bar{S}_1^E$ указывают на преобладание эффектов упорядочения. Для 1*m*, 2*m* и 3*m* растворов значения избыточной энтропии воды растут в ряду солей NH₄Cl, LiCl и NaCl и только в случае 4*m* раствора хлориды аммония и лития меняются местами.

На рис. 1 показаны парциальные объемы воды в растворах обсуждаемых хлоридов. Рисунок заимствован из работы [5] и дополнен данными для LiCl. Эти величины рассчитаны с использованием (расширенного) уравнения Мэссона для кажущегося

Т а б л и ц а 1

*Избыточная энтропия воды (Дж/(моль·К))
в водных растворах хлоридов аммония,
лития и натрия [4]*

Раствор	Моляльность раствора			
	1	2	3	4
NH ₄ Cl _{aq}	-0,049	-0,085	-0,041	0,034
LiCl _{aq}	-0,031	-0,022	0,007	0,012
NaCl _{aq}	0,031	0,158	0,336	0,501

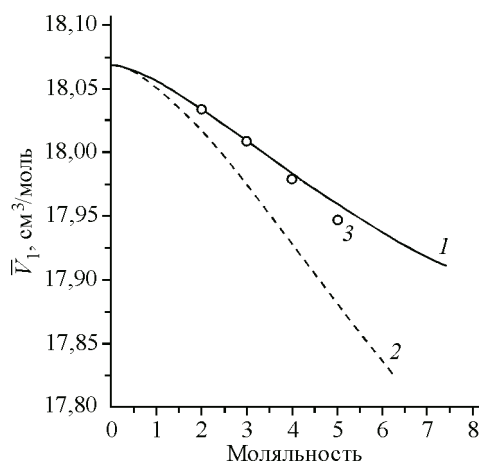


Рис. 1. Парциальные объемы воды в растворах NH_4Cl (1), NaCl (2) и LiCl (3)

объема LiCl [6]. Согласно [7], уменьшение парциального объема воды вызвано разрушением ее структуры добавками электролита. Если это так, то NH_4Cl и LiCl являются более слабыми разрушителями структуры, чем хлорид натрия.

По классификации [8], ион Na^+ находится на границе между стабилизаторами и разрушителями структуры, NH_4^+ — слабый разрушитель, Li^+ — стабилизатор, Cl^- — довольно сильный разрушитель. Однако постоянная Дебретца (Despretz), рассчитываемая из данных

о понижении температуры максимальной плотности растворов, располагает ионы в ряд Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ [9].

Из сказанного следует, что ион аммония определенно проявляет особенности структурного поведения в водных растворах (см. также [10, 11]). При этом важно отметить, что соли аммония (а также натрия) являются основными для химии атмосферы [12, 13], причем растворы солей могут иметь необычные свойства в мелких каплях аэрозоля. Так, концентрация солей в таких нанобъектах достигает $28m$ в случае, например, NH_4Cl и $15m$ в случае NaCl [12], что намного превышает их концентрацию в насыщенном растворе при 298 К (соответственно $7,4m$ и $6,2m$). Совершенно очевидно, что термодинамические характеристики пересыщенных растворов этих солей представляют и теоретический, и практический интерес. В настоящем исследовании они будут найдены для системы вода—хлорид аммония в области пересыщенных ($8 \div 28m$) растворов.

Начнем наш анализ с избыточной энтропии воды, которая, как отмечалось выше, является важной структурно-чувствительной характеристикой. Ее рассчитывают из соотношения [4, 11]

$$\Delta \bar{G}_1^E = RT \ln(a_1/x_1) = \bar{L}_1 + (-T\Delta \bar{S}_1^E), \quad (1)$$

где $\Delta \bar{G}_1^E$ — избыточная энергия Гиббса; a_1 — активность воды; \bar{L}_1 — ее относительная парциальная молярная энтальпия; T — абсолютная температура.

Молярную долю воды находят по формуле

$$x_1 = 55,508 / (55,508 + \nu m), \quad (2)$$

где ν — число молей ионов в одном моле соли.

В настоящем исследовании мы будем применять шкалу составов, выраженную в весовых долях [12, 14]. Анализ показал, что данные [15] по активности воды* в системе $\text{H}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{Cl}$ при 298,15 К хорошо воспроизводятся уравнением с двумя подгоночными параметрами

$$a_1 = (1 - w^{1/3})(1 + 0,8655w^{1/3} + 1,580w^{2/3}), \quad s = 0,001, \quad (3)$$

где w — весовая доля соли**.

Из рис. 2 видно, что данные [15] согласуются с результатами*** более позднего исследования [17].

Относительную парциальную молярную энтальпию воды в шкале весовых долей рассчитываем по соотношению

* Активность воды, выраженную в процентах, называют относительной влажностью. Эта важная для климата характеристика [13].

** Следует отметить, что использование такой переменной, как кубический корень из концентрации, имеет давнюю историю (см., например, [11, с.15], [16]).

*** В [17] приведены величины осмотического коэффициента, из которых нами рассчитаны значения активности воды.

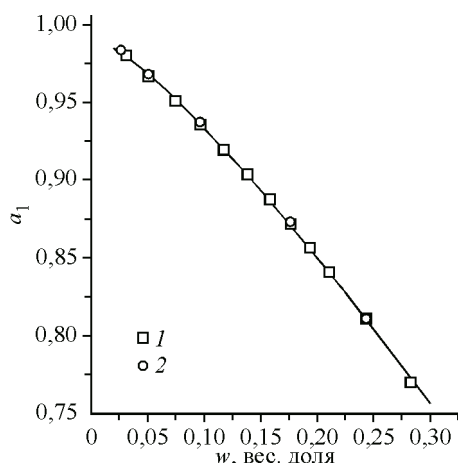


Рис. 2. Активность воды в растворе NH_4Cl . 1 — данные [15], 2 — данные [17]. Линия — уравнение (3)

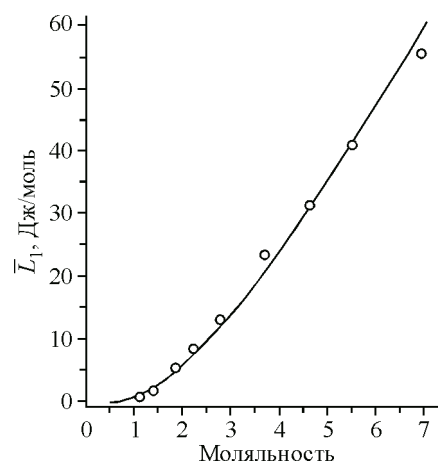


Рис. 3. Относительная парциальная молярная энтальпия воды в растворе NH_4Cl . Линия — наш расчет, символы — данные [11]

$$\bar{L}_1 = -(M_1 / M_2)w^2(\partial L / \partial w), \quad (4)$$

где M — молярная масса; L — кажущаяся относительная энтальпия, равная энтальпии разведения с обратным знаком.

Необходимо иметь аналитическое выражение для $L = f(w)$. Значения L были взяты из монографии [11] (табл. III Приложения, составленная авторами на основе данных Паркер). Далее были подвергнуты анализу два вида уравнений, первоначально предложенных для воспроизведения кажущихся объемов солей в зависимости от молярной концентрации или моляльности. Одно из уравнений [18, 19] включает величину предельного теоретического наклона

$$L = A_{\text{H}}w^{1/2} - 32325w + 31903w^{3/2}, \quad R = 0,85, \quad s = 84 \text{ Дж/моль}, \quad (5)$$

где $A_{\text{H}} = 8595$ — предельный наклон в шкале весовых долей. Его значение в шкале моляльности уточнено в работе [20].

Другое уравнение (аналог расширенного уравнения Мэссона [6, 14, 21]) имеет вид

$$L = 4110w^{1/2} - 7640w, \quad R = 0,968, \quad s = 42 \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Дальнейший анализ показал, что значительно более точное описание обеспечивает уравнение, полностью являющееся оригинальным

$$L = w^{1/3}(-1545 + 4920(1 - w^{1/3})), \quad R = 0,999, \quad s = 8 \text{ Дж/моль}. \quad (7)$$

Следует при этом указать, что уравнения (5)—(7) получены для $w = 0,03 \div 0,27$ вес. долей соли.

Рассчитанные на основе (7) значения сопоставлены на рис. 3 с величинами, приведенными в табл. III Приложения [11]. Можно говорить о согласованности данных.

В дополнение к рассмотренным характеристикам были также рассчитаны осмотические коэффициенты ϕ и g

$$\ln a_1 = -\phi v m / 55,508, \quad (8)$$

$$\ln a_1 = g \ln x_1, \quad (9)$$

изменение парциального объема воды $\Delta \bar{V}_1$, плотность растворов ρ и гидратные числа n хлорида аммония. При вычислениях использованы результаты, полученные нами в [14]*.

Результаты наших расчетов сведены в табл. 2. Все обсуждаемые характеристики монотонно изменяются с концентрацией. Так, относительная влажность над пересыщенным раствором

* В [14] предложены два варианта расчета гидратного числа. Здесь мы провели вычисления на основе уравнения (14) цитируемой работы. Гидратное число NH_4Cl в бесконечно разбавленном растворе равно 6,9 [14].

Термодинамические характеристики пересыщенных водных растворов хлорида аммония

Параметр	<i>m</i>					
	8	12	16	20	24	28
a_1	0,756	0,666	0,594	0,536	0,488	0,447
\bar{L}_1 , Дж/моль	72	123	169	211	247	279
$\Delta\bar{S}_1^E$, Дж/моль·К	0,46	0,81	1,11	1,39	1,62	1,82
φ	0,970	0,940	0,904	0,865	0,830	0,798
g	1,104	1,131	1,144	1,149	1,151	1,154
$\Delta\bar{V}_1$, см ³ /моль	-0,176	-0,256	-0,323	-0,379	-0,426	-0,466
ρ , г/см ³	1,0818	1,1062	1,1247	1,1393	1,1511	1,1609
n	1,96	1,51	1,24	1,05	0,91	0,80

Примечание. $\Delta\bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1$, $V_1 = 18,069$ см³/моль.

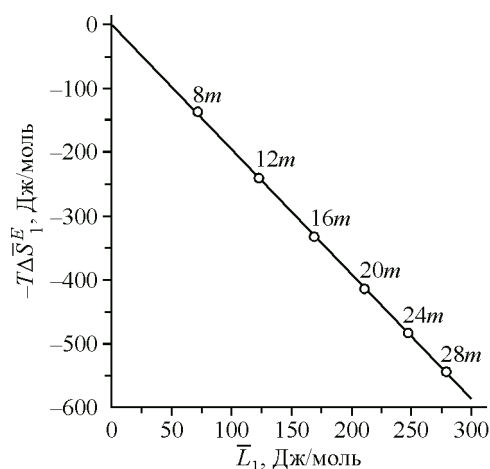
NH₄Cl снижается от 75,6 (8*m* раствор) до 44,7 % (28*m* раствор). Интересно, что имеет место прямо пропорциональная зависимость между энтропийной ($-T\Delta\bar{S}_1^E$) и энтальпийной (\bar{L}_1) составляющими энергии Гиббса (рис. 4)

$$-T\Delta\bar{S}_1^E = -1,954\bar{L}_1, \quad s = 2 \text{ Дж/моль.} \quad (10)$$

Ясно, что энтропийная составляющая (структурные эффекты разупорядочения) контролирует отрицательные значения $\Delta\bar{G}_1^E$ в уравнении (1).

Если вернуться к рис. 1, то можно заметить, что парциальный объем воды имеет одинаковое значение для 4*m* NaCl и 6,5 *m* NH₄Cl. Отношение моляльностей 4/6,5 = 0,62 близко к отношению радиусов катионов 0,095/0,168 = 0,57, если использовать радиусы [1]. Указанная тенденция сохраняется в случае более концентрированных растворов. Так, насыщенному раствору 6,2*m* NaCl соответствует 11*m* NH₄Cl (отношение моляльностей равно 0,56). В рамках гипотезы [7] о взаимосвязи \bar{V}_1 и структурного состояния воды указанные растворы можно считать изоструктурными.

Сравним теперь энтропийные характеристики растворов NH₄Cl и NaCl. Для аммонийной соли избыточная энтропия воды равна 0,48 и 0,96 Дж/(моль·К) при $m = 8$ и $m = 14$ соответственно. В случае водного NaCl указанные значения $\Delta\bar{S}_1^E$



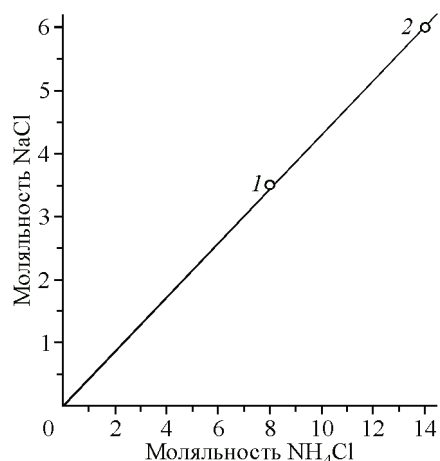
имеют место при $m = 3,5$ и $m = 6$ [11]. На графике получаем прямо пропорциональную зависимость с наклоном 3/7 (рис. 5). Тогда пересыщенному 28*m* NH₄Cl соответствует "изоэнтропийный" ему и также пересыщенный 12*m* NaCl. Несложно провести аналогичные расчеты и для других концентраций хлорида натрия.

В растворах электролитов конечных концентраций происходит ионная ассоциация. Высококонцентрированные растворы соли аммония (12*m* и 18*m* NH₄NO₃*)

Рис. 4. Взаимосвязь энтропийной и энтальпийной составляющих энергии Гиббса воды в пересыщенном растворе NH₄Cl. Линия — уравнение (10)

* Насыщенному NH₄NO₃ соответствует 26,8*m* [12].

Рис. 5. Взаимосвязь концентраций NaCl и NH₄Cl при одинаковых значениях $\Delta\bar{S}_1^E$: 1 — $\Delta\bar{S}_1^E = 0,48$ Дж/(моль·К), 2 — $\Delta\bar{S}_1^E = 0,96$ Дж/(моль·К)



были исследованы методом нейтронографии [22]. Получен интересный в структурном отношении результат: только в более концентрированном 18*m* NH₄NO₃ обнаружены контактные ионные пары катион—анион. В [23] в компьютерном эксперименте изучали 1*M* NaCl. Примерно по 22 % разноименных ионов в этом довольно разбавленном растворе вовлечены в пары Na⁺—Cl⁻. Еще более интересный результат: обнаружены пары одноименных ионов Na⁺(H₂O)₃Na⁺ (24 % ионов) и Cl⁻(H₂O)₃Cl⁻ (10 % ионов)*. Можно предположить, что в растворах солей аммония имеют место аналогичные процессы, если учесть важную (структурную) особенность: ионы аммония способны участвовать в образовании водородной связи даже при низком содержании воды в расплаве [25, p.879].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – **89**. – P. 713 – 718.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Изд. 4-е, перераб. и дополн. – Л.: Химия, 1965.
- Королев В.П., Егоров Г.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. – 1982. – **56**. – С. 437 – 439.
- Frank H.S., Robinson A.L. // J. Chem. Phys. – 1940. – **8**. – P. 933 – 938.
- Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 751 – 754.
- Jákli Gy. // J. Chem. Thermodyn. – 2007. – **39**. – P. 1474 – 1483.
- Wirth H.E. // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
- Marcus Y. // J. Sol. Chem. – 1994. – **23**. – P. 831 – 848.
- Kaulgud M.V., Pokale W.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. – **91**. – P. 999 – 1004.
- Fajans K., Johnson O. // J. Amer. Chem. Soc. – 1942. – **64**. – P. 668 – 678.
- Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968.
- Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
- Hu D.W., Chen J.M., Ye X.N. et al. // Atmos. Environ. – 2011. – **45**. – P. 2349 – 2355.
- Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 481 – 486.
- Pearce J.N., Pumplun G.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1937. – **59**. – P. 1219 – 1220.
- Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**. – С. 1765 – 1775.
- Thiessen W.E., Simonson J.M. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 7794 – 7800.
- Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Electrochem. – 1931. – **37**. – S. 705 – 711.
- Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Phys. Chem. A. – 1931. – **155**. – S. 65 – 74.
- Archer D.G., Wang P.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1990. – **19**. – P. 371 – 411.
- Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 482 – 487.
- Walker P.A.M., Lawrence D.G., Neilson G.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – **85**. – P. 1365 – 1372.
- Degrève L., da Silva F.L.B. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 3070 – 3078.
- Viera D.S., Degrève L. // J. Mol. Struct.: Theochem. – 2002. – **580**. – P. 127 – 135.
- Zsigrai I.J., Nicolici R.M., Gal I.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1976. – P. 879 – 883.

* В случае KCl доля одноименных ионов в парах еще выше [24].