

УДК 544.3:544.355-128

ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ NH_4^+ , Cl^- И NO_3^- В РАСТВОРЕ ПРИ 298,15 К. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ**В.П. Королёв**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия
E-mail: korolev@isuct.ru*

*Статья поступила 13 октября 2014 г.**С доработки — 13 апреля 2015 г.*

В рамках подхода (Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 493 – 499) предложен способ определения гидратного числа отдельного иона. В бесконечно разбавленном растворе гидратным числам ионов отвечают формулы $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_7$. Обсуждено строение аквакомплексов и определена структурно значимая характеристика — плотность гидратной воды. Получены зависимости гидратного числа и кажущегося объема ионов NH_4^+ , Cl^- и NO_3^- от концентрации соли. Рассчитана плотность катионной ($\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4^+$) и анионных ($\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_3^-$) систем.

DOI: 10.15372/JSC20160116

Ключевые слова: кажущиеся и парциальные объемы, гидратные числа ионов, хлорид аммония, нитрат аммония.

Соли аммония являются важными участниками глобальных процессов, происходящих в земной атмосфере и влияющих на погоду и климат, причем в нанообъектах — капельках аэрозоля раствор может быть сильно пересыщен*. В теоретическом плане водные растворы солей аммония представляют большой интерес вследствие особенностей их структурного поведения (см. [2—4] и ссылки в них).

В работе [2] нами изучены объемные свойства и гидратные числа солей NH_4Cl и NH_4NO_3 в растворе. В предлагаемом сообщении проведен структурно-термодинамический анализ характеристик ионов $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ и $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ** . В нашем анализе будем исходить из того, что содержащие структурную информацию концентрационно зависимые переменные: кажущийся объем ϕ и гидратное число (обозначим его $n(\phi)$) связаны соотношением (см. [2] и ссылки в ней)

$$n(\phi) = (\phi - V_{\text{in}})/(V_{\text{h}} - V_1), \quad (1)$$

где V_{in} — собственный (intrinsic) объем соли; $V_{\text{h}} - V_1$ — разность объемов воды в гидратных оболочках ионов и свободной (несвязанной) воды, имеющей структуру чистого растворителя.

© Королёв В.П., 2016

* В случае, например, NH_4Cl концентрация соли может достигать 60 % [1] по сравнению с 28 % ($m = 7,4$ моль/кг) насыщенного раствора при стандартной температуре. В аналогичных условиях NH_4NO_3 может существовать практически как безводный расплав.

** Отметим, что задача их получения, т.е. деление суммарной величины на ионные составляющие, находится, как известно, вне рамок термодинамики.

Для стандартного состояния (бесконечно разбавленный раствор) можно записать

$$n^0 = (\phi^0 - V_{in}) / (V_h - V_1), \quad (2)$$

где $\phi^0 = \bar{V}_2^0$.

Зависимость ϕ от состава с высокой точностью воспроизводится (расширенным) уравнением Мэссона [2]

$$\phi = \phi^0 + Aw^{0,5} + Bw, \quad (3)$$

где A и B — коэффициенты; w — весовая доля соли.

В работе [2] показано, что структурные параметры V_{in} и V_h равны соответствующим парциальным характеристикам компонентов системы вода—соль при $w = 1$. Тогда с учетом (3) получаем

$$V_{in} = V_2 = \phi(w = 1) = \bar{V}_2(w = 1) = \phi^0 + A + B. \quad (4)$$

Для парциального объема воды запишем [2]

$$\bar{V}_1 = V_1 - (M_1/M_2)w^2\partial\phi/\partial w = V_1 - (M_1/M_2)(0,5Aw^{1,5} + Bw^2), \quad (5)$$

где M — молярная масса компонента. Тогда для V_h получаем

$$V_h = \bar{V}_1(w = 1) = \bar{V}_1^0 = V_1 - (M_1/M_2)(0,5A + B). \quad (6)$$

Далее с учетом соотношений (1), (3), (4) и (6) находим

$$n(\phi) = (M_2/M_1)(A(1 - w^{0,5}) + B(1 - w)) / (0,5A + B), \quad (7)$$

$$n^0 = (M_2/M_1)(A + B) / (0,5A + B). \quad (8)$$

Окончательно из (7) и (8) получаем

$$n(\phi) = n^0(A(1 - w^{0,5}) + B(1 - w)) / (A + B) = n^0(1 - w^{0,5})(A + B(1 + w^{0,5})) / (A + B). \quad (9)$$

Соотношения (8) и (9) являются ключевыми для целей настоящего исследования.

Параметры уравнений (1)—(4) для растворов солей NH_4Cl и NH_4NO_3 даны в табл. 1*. С их использованием по уравнению (8) находим $n^0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 6,9$, $n^0(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 6,7$. Теперь для определения гидратного числа отдельного иона (i) по формуле (2) нужно знать $V_{in}(i)$, $\phi^0(i)$ и $V_h(i)$. В литературе можно найти $V_{in}(i)$ [5] и $\phi^0(i)$ (см. [6] и ссылки в ней). Осталось два неизвестных. В связи с возникшей неопределенностью нам пришлось в работе [2] сделать допущение $n^0(\text{NH}_4^+) = 4$ (исходя из способности NH_4^+ образовывать водородные связи), что представлялось нам разумным.

Запишем теперь равенство (10), где К — катион, А — анион

$$M_2 = M(\text{К}) + M(\text{А}). \quad (10)$$

Становится очевидным, что простое выражение (8) с учетом (10) позволяет предложить способ определения гидратного числа отдельного иона

$$n^0(i) = (M(i)/M_1)(A + B) / (0,5A + B). \quad (11)$$

Подставляя $n^0(i)$ в (9), получаем выражение для $n(i, \phi)$.

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнений (1)—(4) для растворов NH_4Cl и NH_4NO_3 [2]

ϕ^0	A	B	s	w	V_{in}	ϕ^0	A	B	s	w	V_{in}
$\text{H}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{Cl}$						$\text{H}_2\text{O}—\text{NH}_4\text{NO}_3$					
35,86	7,38	-0,92	0,02	0±0,7	42,32	47,44	3,38	1,60	0,02	0,01±1	52,42

Примечание. s — стандартное отклонение. $V_{in} = \phi(w = 1) = \phi^0 + A + B$. Объемы даны в $\text{см}^3/\text{моль}$.

* Температура здесь и далее стандартная 298,15 К.

Проведя по уравнению (11) вычисления для иона аммония, находим $n^0(\text{NH}_4^+) = 2,3$ (расчет по хлориду), $n^0(\text{NH}_4^+) = 1,5$ (расчет по нитрату). Вопреки ожиданиям, гидратные числа, полученные в рамках единого подхода, довольно сильно различаются. Этот результат требует объяснения. Возникают сомнения в качестве экспериментальных данных. Однако укажем, что наши расчеты (см. табл. 1) основаны на результатах тщательного исследования [1]. Авторы [1] провели большую работу по обобщению данных о плотности, опубликованных в литературе вплоть до 2011 г. Итогом скрупулезного анализа стали данные о кажущихся объемах (точность 10^{-2} см³/моль) и плотности (точность 10^{-5} г/см³), табулированные [1] для всего интервала составов. Как видно из табл. 1, точность нашего описания зависимости $\phi(w)$ уравнением (3) также является очень высокой. Тем не менее мы вынуждены предположить, что кажущиеся объемы хлорида и нитрата аммония (а значит и плотности растворов этих солей) не очень хорошо согласуются*. Отдать предпочтение одной из систем представляется, на данном этапе, затруднительным. Поэтому в первом приближении нас устроит среднее значение гидратного числа иона аммония: $n^0(\text{NH}_4^+) = (2,3 + 1,5)/2 = 1,9 \sim 2$. Так как $M(\text{NH}_4^+) = M_1$, нетрудно заметить, что параметр B в уравнении (8) становится равным нулю. Соотношение (3) становится обычным (не учитывая концентрационную шкалу) уравнением Мэссона, а выражения (8) и (9) упрощаются. Для отдельного иона получаем

$$n^0(i) = 2(M(i)/M_1), \quad (12)$$

$$n(i, \phi) = n^0(i)(1 - w^{0,5}). \quad (13)$$

Рассчитанные по формуле (12) значения гидратных чисел NH_4^+ , Cl^- и NO_3^- , а также другие их характеристики даны в табл. 2. Для вычисления $V_{\text{in}}(i)$ и $\phi^0(i)$ использованы соответствующие данные для солей из табл. 1. Разность $V_{\text{h}}(i) - V_1$ рассчитывали по формуле (2), записанной для отдельного иона.

Выше мы отметили, что в работе [2] было сделано предположение $n^0(\text{NH}_4^+) = 4$. В работе [6] на основе литературных данных было принято $n^0(\text{Cl}^-) = 2$. По данным настоящего исследования (см. табл. 2) получается обратная картина. В гидратном комплексе $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_2$ ион аммония, вероятно, образует четыре Н-связи с двумя молекулами воды. Комплекс $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ должен быть тетраэдрическим. В комплексе $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_7$ по две молекулы воды образуют Н-связи с каждым атомом кислорода NO_3^- ; оставшаяся молекула воды связана с атомом азота. Отрицательный заряд нитрат-иона, распределенный по трем атомам кислорода, вызывает малое изменение плотности воды (разность $V_{\text{h}}(i) - V_1$ мала). В этом смысле ион NO_3^- слабо влияет на структуру воды**.

Т а б л и ц а 2

Параметры ионов и гидратных комплексов

Ион (i)	$r(i)$, нм [7]	$n^0(i)$	$V_{\text{in}}(i)$, см ³ /моль	$\phi^0(i)$	$V_{\text{h}}(i) - V_1$	ρ_{h}^*
NH_4^+	0,168	2	17,0	13,0	-2,0	1,121
Cl^-	0,181	4	25,3 [5]	22,9 [6]	-0,6	1,031
NO_3^-	0,200	7	35,4	34,4	-0,14	1,005

Плотность воды $\rho_1 = 0,9970$ г/см³.

* Если мы не ошибаемся, то это шокирующий вывод. Трудно было себе представить, что в рамках простой (можно сказать примитивной) физической модели удастся путем расчета ("на кончике пера") выявить несогласованность данных о плотности растворов двух солей. Прояснить ситуацию поможет аналогичное исследование, которое мы планируем выполнить для более широкого круга систем.

** В плане слабого влияния ионов на структуру воды представляют интерес работы [8, 9].

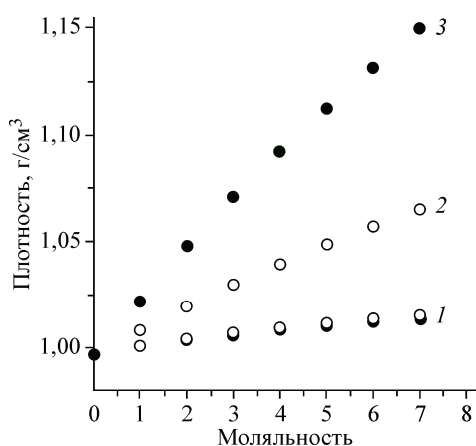


Рис. 1. Плотность аммонийного (1), хлоридного (2) и нитратного (3) растворов

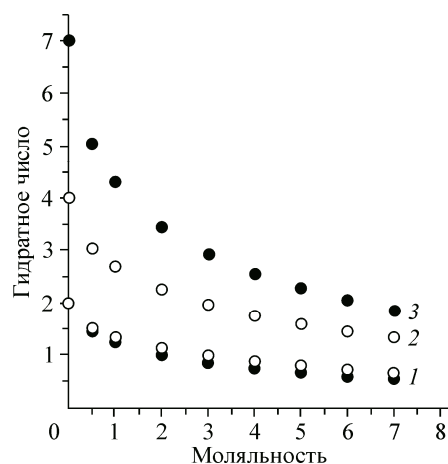


Рис. 2. Гидратные числа ионов NH_4^+ (1), Cl^- (2) и NO_3^- (3)

Соотношение (1) для отдельного иона можно записать в виде

$$\phi(i) = V_{\text{in}}(i) + n(i, \phi)(V_{\text{h}}(i) - V_1). \quad (14)$$

Уравнение (14) с учетом (13) позволяет определить кажущийся объем отдельного иона в растворе с конечной концентрацией электролита. Необходимые для вычислений значения $n(i)$, $V_{\text{in}}(i)$ и $V_{\text{h}}(i) - V_1$ даны в табл. 2. Приведем формулы для расчета $\phi(i)$:

$$\phi(\text{NH}_4^+) = 17 - 4(1 - w^{0.5}), \quad (15)$$

$$\phi(\text{Cl}^-) = 25,3 - 2,4(1 - w^{0.5}), \quad (16)$$

$$\phi(\text{NO}_3^-) = 35,4 - (1 - w^{0.5}). \quad (17)$$

Если кажущийся объем иона известен, то можно найти такую характеристику, как плотность ионного (катионного или анионного) раствора*. Значения этой величины для аммонийного, хлоридного и нитратного растворов показаны на рис. 1. В случае иона аммония даны два набора значений плотности: один из них (светлые символы) получен, если расчет состава вести по $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$, другой (темные символы) получен, если расчет вести по $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$. Плотность аммонийного раствора мало зависит от концентрации (в молях иона на 1 кг воды). Плотность $7m \text{ NH}_4^+(\text{aq})$ примерно на 2 % выше плотности воды, тогда как в случае $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ плотность выше на 15 %.

Соотношение (13) передает зависимость $n(i, \phi)$ от концентрации. Мы здесь соответствующие графики не приводим, так как считаем физически более обоснованными значения гидратных чисел, полученные** на основе парциальных объемов [2]

$$n(\bar{V}) = (\bar{V}_2 - V_{\text{in}})/(V_{\text{h}} - \bar{V}_1), \quad (18)$$

где V_{in} , \bar{V}_1 и $V_{\text{h}} = \bar{V}_1^0$ задаются соотношениями (4), (5) и (6) соответственно.

Для отдельного иона после преобразований*** получаем формулу

$$n(i, \bar{V}) = n^0(i)(1 - 1,5w^{0.5} + 0,5w^{1.5})/(1 - w^{1.5}). \quad (19)$$

Выражение (19) можно сравнить с формулой (13) для $n(i, \phi)$. Гидратные числа ионов $n(i, \bar{V})$ показаны на рис. 2. Для иона аммония даны два набора значений $n(i, \bar{V})$, как и для ρ на рис. 1. Рост концентрации уменьшает гидратные числа. Наиболее эффективно действуют первые добавки соли. Так, в случае Cl^- $n(i, \bar{V})$ уменьшается на единицу при переходах $0 \rightarrow 0,5m$ и $0,5 \rightarrow 3m$.

* Можно также рассчитать парциальные объемы.

** См. уравнение (14) в [2].

*** См. уравнение (18) в [2].

Для $m = 7$ содержание воды в гидратных оболочках ионов составляет в растворе NH_4Cl 34 % от первоначального, а в растворе NH_4NO_3 27 %. В этом смысле нитрат аммония дегидратируется несколько сильнее.

В растворах электролитов конечных концентраций предполагают ионную ассоциацию. В работе [10] методом нейтронографии изучены растворы NH_4NO_3 с высокой концентрацией соли (12*m* и 18*m*). Получен интересный в структурном плане результат: только в более концентрированном 18*m* растворе обнаружены контактные ионные пары катион—анион*. Так как в нашем случае $m \leq 7$, то, если вывод [10] верен, зависимость на рис. 2 нельзя объяснить образованием контактных ионных пар. Ради объективности надо отметить, что авторы [10] указывают на сложность изучаемой системы.

Таким образом в настоящей работе определены гидратные числа ионов NH_4^+ , Cl^- и NO_3^- в растворе. Эти структурно важные параметры найдены как для бесконечно разбавленного раствора, так и для систем с конечной концентрацией солей ($m \leq 7$ моль/кг воды). Получены концентрационные зависимости кажущихся объемов ионов NH_4^+ , Cl^- и NO_3^- , а также значения плотности катионного (NH_4^+) и анионных (Cl^- , NO_3^-) растворов при различной концентрации ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
2. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 493 – 499.
3. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 695 – 699.
4. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 905 – 909.
5. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
6. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
7. Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – **89**. – P. 713 – 718.
8. Danielewicz-Ferchmin I., Ferchmin A.R. // Physica B. – 1998. – **245**. – P. 34 – 44.
9. Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. // Science. – 2003. – **301**. – P. 347 – 349.
10. Walker P.A.M., Lawrence D.G., Neilson G.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – **85**. – P. 1365 – 1372.

* Мы провели расчет гидратных чисел для 18*m* NH_4NO_3 . Оказалось, что в гидратных оболочках ионов в этом случае остается только 13 % от первоначального содержания воды, что вдвое меньше, чем в 7*m* растворе.