

УДК 541.8:532.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЛЕЙ КАЛИЯ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ**

© 2011 В.Н. Афанасьев\*, А.Н. Устинов

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 19 мая 2010 г.*

Рассмотрен строгий подход к определению адиабатической сжимаемости растворителя в условиях постоянства энтропии раствора. Показано, что в общем случае кажущаяся адиабатическая сжимаемость растворенного вещества строго не равна производной по давлению от кажущегося мольного объема растворенного вещества при постоянной энтропии раствора. При использовании данного подхода термодинамически корректно получено уравнение для определения чисел гидратации и адиабатической сжимаемости гидратных комплексов. Определены параметры гидратации хлорида, бромида и иодида калия.

**Ключевые слова:** адиабатическая сжимаемость, числа гидратации, адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов.

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. В данной работе для определения параметров сольватации в водных растворах использовали ультразвуковой метод. Выбор этого метода обусловлен как простотой в получении весьма точных экспериментальных данных по плотности и скорости ультразвука в растворах, так и тем фактом, что в работе [4] числа гидратации, найденные этим методом, показали хорошее совпадение с числами гидратации, найденными из теплового расширения растворов.

Начало ультразвуковым исследованиям растворов электролитов по-видимому было положено работами Пасынского, исходившего из самого грубого приближения о несжимаемости гидратных комплексов. Более продвинутой моделью использовали Савицкас и Ципарис [5], которые показали возможность учета сжатия растворителя, вошедшего в гидратные сферы. Дальнейшее свое развитие подход, учитывающий сжатие растворителя, в гидратных сферах, получил в работе Онори [6]. В этой работе было предложено уравнение, позволяющее при использовании экспериментальных данных по плотности и скорости ультразвука в растворах определять числа гидратации и адиабатическую сжимаемость сольватных комплексов. Однако, как будет показано в дальнейшем, некоторые допущения, сделанные в работе Онори, ставят под сомнение полученные им результаты.

В рамках используемой модели мольный объем раствора можно представить в виде следующего выражения

---

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

$$V_m = (x_1 - hx_2)V_1^* + x_2V_h, \quad (1)$$

где введены следующие обозначения:  $V_m$  — объем одного моля раствора,  $V_m = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho$ ;  $x_1$  — мольная доля растворителя;  $x_2$  — мольная доля растворенного вещества;  $h$  — число сольватации, которое относится не к отдельным ионам, а к их стехиометрической смеси;  $V_1^*$  — мольный объем "свободного", не вошедшего в состав сольватных сфер растворителя, численно равный в частном случае мольному объему чистого растворителя,  $V_1^* = M_1/\rho_1^*$ ;  $V_h$  — мольный объем сольватных комплексов, который можно представить в виде соотношения

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

в котором величина  $V_{2h}$  — мольный объем стехиометрической смеси ионов растворенного вещества, а  $V_{1h}$  — мольный объем растворителя, находящегося в сольватных сферах стехиометрической смеси ионов.

Дифференцирование левой и правой частей уравнения (1) по давлению  $p$ , при постоянной молярной энтропии раствора  $S_m = \text{const}$ , позволяет получить выражение для молярной адиабатической сжимаемости раствора

$$-(\partial V_m / \partial p)_{S_m} = -(x_1 - hx_2)(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} - x_2(\partial V_h / \partial p)_{S_m}, \quad (3)$$

в котором величина  $-(\partial V_m / \partial p)_{S_m} = \beta_S V_m$  является молярной адиабатической сжимаемостью раствора; величина  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = \beta_1 V_1^*$  — молярной адиабатической сжимаемостью "свободного" растворителя при постоянной энтропии раствора, а  $-(\partial V_h / \partial p)_{S_m} = \beta_h V_h$  — молярной адиабатической сжимаемостью сольватных комплексов при постоянной энтропии раствора. Используя введенные ранее обозначения, уравнение (3) можно переписать следующим образом:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2)\beta_1 V_1^* + x_2\beta_h V_h. \quad (4)$$

Очевидно, что величина  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$  из соотношения (3) отличается от молярной адиабатической сжимаемости чистого растворителя  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} = \beta_1^* V_1^*$ , поскольку один и тот же объем  $V_1^*$  сжимается в первом случае при сохранении молярной энтропии раствора  $S_m = \text{const}$ , а во втором — при сохранении молярной энтропии чистого растворителя  $S_1^* = \text{const}$ . Тот факт, что энтропия раствора будет отличаться от энтропии чистого растворителя, не вызывает сомнений, поскольку для него энтропия будет являться функцией не только температуры  $T$  и давления  $p$ , но и концентрации  $x_2$ . Именно этим обстоятельством объясняется зависимость величины  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$  от концентрации, несмотря на независимость от нее величины  $V_1^*$ , а также невозможность определения молярной адиабатической сжимаемости "свободного" растворителя по уравнению Ньютона—Лапласа.

В связи с невозможностью определения величины  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$  (по уравнению Ньютона—Лапласа) возникает вопрос о способе ее определения. Наиболее правильным решением этого вопроса, на наш взгляд, является получение соотношения, связывающего молярную адиабатическую сжимаемость "свободного" растворителя при постоянной энтропии раствора с молярной адиабатической сжимаемостью чистого растворителя, в правой части которого первый член будет передавать сжимаемость чистого растворителя, а остальные члены отвечать за изменение его сжимаемости при изменении энтропии раствора.

Отправной точкой будет служить частная производная  $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ . Для ее вычисления используем метод якобианов. Однако 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  $S_1^*$ . 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 так очевиден. Чтобы избежать некорректно-

го 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  $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$ . Очевидно, что в этом случае все величины, входящие в производную  $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ , являются функциями температуры и давления и, следовательно, можно применить метод якобианов

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

Выражение (5) можно существенно упростить. Поскольку свободная энергия Гиббса  $G$  является функцией состояния, ее дифференциал для закрытой системы (т.е. системы, не обменивающейся веществом с внешней 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 того, очевидно, что величина  $(\partial p / \partial p)_T$  равняется единице, а величина  $(\partial p / \partial T)_p$  — нулю. С учетом этих замечаний соотношение (5) можно представить в виде:

$$(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial p)_T + \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p \cdot (\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p}. \quad (6)$$

Величина  $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$  в уравнении (6) является молярной изотермической сжимаемостью "свободного" растворителя, однако, поскольку все входящие в нее величины — объем  $V_1^*$ , давление  $p$  и температура  $T$  — такие же, как и для чистого растворителя, то ее можно считать равной молярной изотермической сжимаемости чистого растворителя.

Для получения выражения, связывающего частные производные чистого растворителя  $(\partial V_1^* / \partial p)_T$  и  $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ , снова воспользуемся методом якобианов:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} &= \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p \cdot (\partial S_1^* / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p \cdot (\partial S_1^* / \partial p)_T}. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражение (7) также можно упростить, учитывая условие полного дифференциала, и то, что некоторые из частных производных равны нулю или единице:

$$(\partial V_1^* / \partial p)_T = (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} - \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p^2}{(\partial S_1^* / \partial T)_p}. \quad (8)$$

Выражение, связывающее молярную адиабатическую сжимаемость свободного растворителя  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$  со сжимаемостью чистой воды  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ , получается путем подстановки соотношения (8) в уравнение (6) и умножением левой и правой его части на минус единицу:

$$-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} + (\partial V_1^* / \partial T)_p \cdot \left[ \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p}{(\partial S_1^* / \partial T)_p} - \frac{(\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p} \right]. \quad (9)$$

Частные производные, входящие в уравнение (9), можно интерпретировать как величины, экспериментально 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 раство-

ра, определяемые из температурных зависимостей растворителя и раствора;  $C_{1,p}^* = T \cdot (\partial S_1^* / \partial T)_p$  — изобарная теплоемкость растворителя и  $C_{m,p} = T \cdot (\partial S_m / \partial T)_p$  — изо-

барная 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, по-

лучаемый по уравнению Ньютона—Лапласа  $\beta_S = (1/\rho U^2)$ , в котором  $U$  — скорость распространения ультразвука и  $\rho$  — плотность, то уравнение (9) может быть записано в виде

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[ \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]. \quad (10)$$

С учетом выше изложенного выражение (4) может быть преобразовано:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \cdot \beta_1^* V_1^* + (x_1 - hx_2) \cdot \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[ \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] + x_2 \cdot \beta_h V_h, \quad (11)$$

где  $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_{aq}}$  — молярная адиабатическая сжимаемость раствора;  $\beta_1^* V_1^*$  — молярная адиабатическая сжимаемость чистого растворителя;  $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_{aq}}$  — 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  $\sigma_m = C_{m,p} / V_m$ .

Подставив выражение (11) в уравнение  $\Phi_{K,S} = [\beta_S V_m - x_1 \cdot \beta_1^* V_1^*] / x_2$  и введя новую переменную  $Y_{K,S}$ , получим уравнение, позволяющее определять число гидратации ионов электролита или молекул неэлектролита ( $h$ ), а также молярную адиабатическую сжимаемость гидратных комплексов ( $\beta_h V_h$ ):

$$Y_{K,S} = -h \left( \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[ \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] \right) + \beta_h V_h, \quad (12)$$

где  $Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - (x_1 / x_2) \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right)$ , или в форме линейной зависимости

$$Y_{K,S} = -h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h, \quad (13)$$

где  $\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[ \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]$ .

Уравнение (13) является основным для определения чисел гидратации и молярной адиабатической сжимаемости гидратных образований электролитов. Переменная  $\beta_1 V_1^*$  в уравнении (13) является молярной адиабатической сжимаемостью "свободного" растворителя в условиях постоянства энтропии раствора;  $Y_{K,S}$  выполняет роль, аналогичную кажущейся молярной сжимаемости с поправкой  $\frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left( \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right)$ . Можно показать, что величина  $Y_{K,S}$  является про-

изводной 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  $-(\partial \Phi_V / \partial p)_{S_m}$  в виде

$$-(\partial\varphi_V / \partial p)_{S_m} = -\frac{1}{x_2}(\partial V_m / \partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2}(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}. \quad (14)$$

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

$$\varphi_{K,S} = -\frac{1}{x_2}(\partial V_m / \partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2}(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}. \quad (15)$$

Сравнение (14) и (15) показывает, что вся разница между ними заключается в том, что в правой части уравнения (14) находится производная  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ , а в правой части уравнения (15) — производная  $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ . Между тем эти величины, как было показано ранее в (10), 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:

$$-(\partial\varphi_V / \partial p)_{S_m} = \varphi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[ \frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]. \quad (16)$$

Сравнение уравнений (16) и (12) позволяет сделать вывод о том, что  $Y_{K,S} = -(\partial\varphi_V / \partial p)_{S_m}$ , и тогда

$$-(\partial\varphi_V / \partial p)_{S_m} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (17)$$

Величина  $\beta_h V_h$ , получаемая дифференцированием соотношения (2) по давлению, согласно используемым представлениям, равна сумме величин молярной адиабатической сжимаемости стехиометрической смеси ионов электролита без гидратных оболочек ( $\beta_{2h} V_{2h}$ ) и воды в гидратных сферах ( $\beta_{1h} V_{1h}$ ):

$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \cdot \beta_{1h} V_{1h}. \quad (18)$$

Поскольку кажущийся мольный объем определяется выражением

$$\varphi_V = (V_m - x_1 V_1^*) / x_2, \quad (19)$$

то, подставив выражение (1) в (19), получим уравнение для определения мольного объема гидратного комплекса:

$$\varphi_V = -hV_1^* + V_h. \quad (20)$$

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) (см. уравнение (2)), то, введя выражение (2) в соотношение (20), получим уравнение, позволяющее определить мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки  $V_{2h}$  и мольный объем гидратной воды ( $V_{1h}$ ):

$$\varphi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h}), \quad (21)$$

где величина  $(V_1^* - V_{1h})$  определяет объемное сжатие воды в гидратной сфере. Таким образом, использование уравнения (18) совместно с (21) дает возможность определить коэффициент сжимаемости стехиометрической смеси ионов ( $\beta_{2h}$ ) и, что особенно важно, коэффициент сжимаемости и мольный объем растворителя в гидратных сферах ( $\beta_{1h}$ ,  $V_{1h}$ ).

С ростом температуры изменение молярной адиабатической сжимаемости гидратного комплекса  $\beta_h V_h$  пренебрежимо мало по сравнению с изменением молярной адиабатической сжимаемости свободной воды  $\beta_1 V_1^*$ , поэтому целесообразно исследовать не концентрационную зависимость  $\beta_S V_m$  при постоянной температуре, а зависимость кажущейся молярной сжимаемости  $\varphi_{K,S}$  от температуры при фиксированных значениях концентрации растворенного вещества.

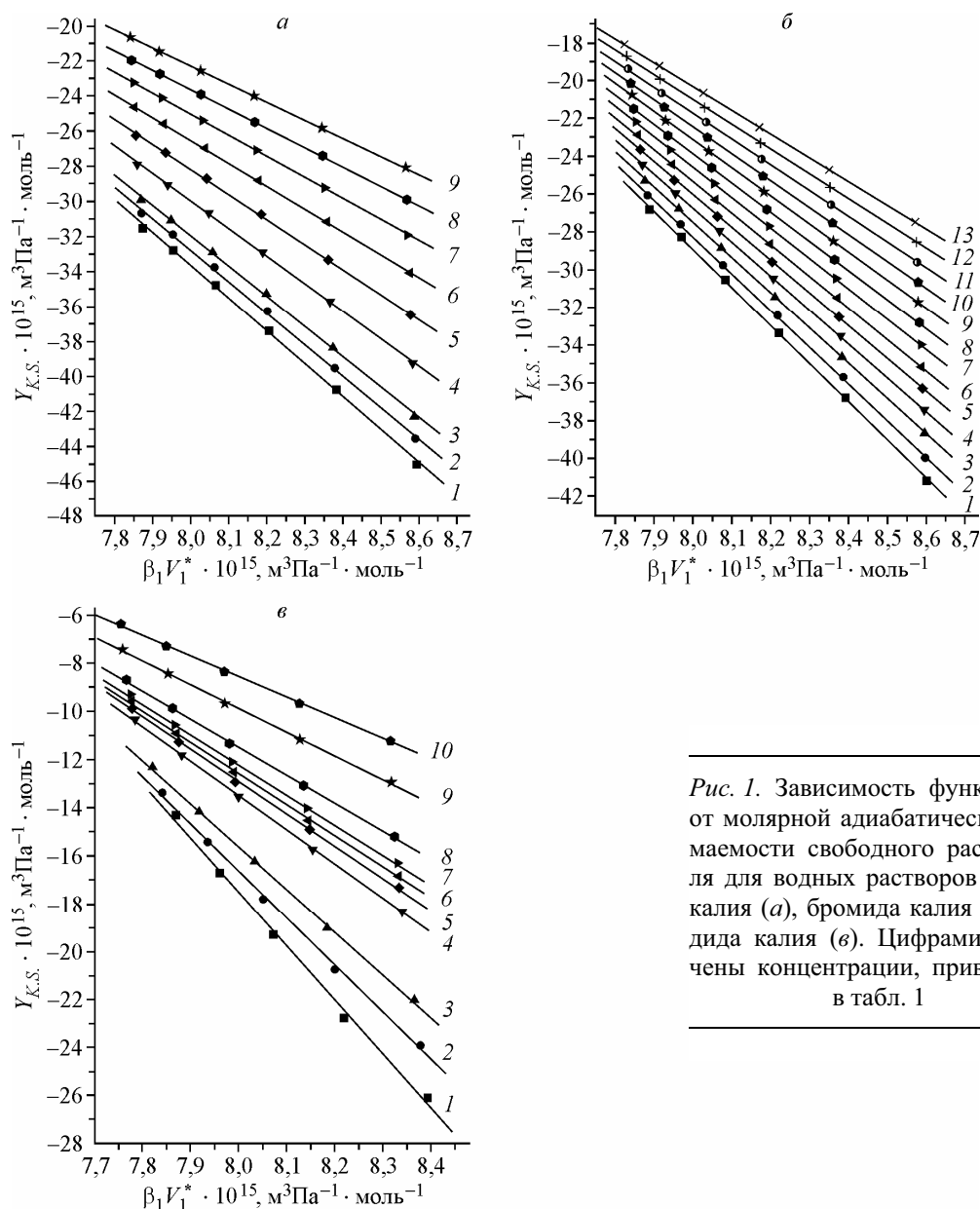


Рис. 1. Зависимость функции  $Y_{K,S}$  от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя для водных растворов хлорида калия (*a*), бромид калия (*б*) и иодида калия (*в*). Цифрами обозначены концентрации, приведенные в табл. 1

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. Числа гидратации определяли с использованием выражения

$$h = d(\partial \phi_V / \partial p)_{S_m} = d(\beta_1 V_1^*). \quad (22)$$

Используя экспериментальные данные по плотности, скорости ультразвука и изобарной теплоемкости [7, 8], мы определили путем решения системы уравнений (12) и (22) числа гидратации и молярную адиабатическую сжимаемость гидратных комплексов в водных растворах хлорида, бромид и иодида калия. Из представленных на рис. 1 зависимостей видно, что функция  $Y_{K,S}$  линейно зависит от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя. Этот факт подтверждает правильность использования соотношения (22) для определения чисел гидратации. Численные значения величин  $\beta_h V_h$  и  $h$  представлены в табл. 1. Полученные результаты

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  $R_{\text{сог}}$

$m$ , кг·моль <sup>-1</sup>	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$ , Па·м <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$h$	$R_{\text{сог}}$	$m$ , кг·моль <sup>-1</sup>	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$ , Па·м <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$h$	$R_{\text{сог}}$
КСI				KI			
0,6	11,700	18,83	-0,99991	0,344	16,315	22,59	-0,99985
0,8	11,188	18,08	-0,99989	0,987	14,014	19,60	-0,99992
1	10,678	17,34	-0,99995	1,613	12,726	17,86	-0,99997
1,5	9,582	15,72	-0,99996	3,161	10,125	14,34	-0,99997
2	8,631	14,31	-0,99998	3,622	9,440	13,42	-0,99997
2,5	7,815	13,08	-0,99997	3,887	9,144	13,01	-0,99996
3	7,105	12,01	-0,99998	4,180	8,805	12,54	-0,99997
3,5	6,480	11,05	-0,99999	4,826	8,150	11,62	-0,99995
4	5,946	10,22	-0,99999	6,320	6,909	9,87	-0,99994
				7,745	5,968	8,53	-0,99994
KBr							
0,17149	13,269	20,20	-0,99977	1,60061	9,976	15,45	-0,99997
0,35013	12,690	19,39	-0,99987	1,8446	9,560	14,84	-0,99997
0,53637	12,194	18,68	-0,99992	2,1008	9,155	14,24	-0,99996
0,73071	11,732	18,01	-0,99996	2,37013	8,760	13,66	-0,99995
0,93369	11,278	17,35	-0,99996	2,65364	8,376	13,09	-0,99993
1,14589	10,848	16,72	-0,99997	2,95248	8,001	12,54	-0,99992
1,36796	10,404	16,07	-0,99997				

свидетельствуют о том, что концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости раствора определяется числом гидратации, а температурная — изменением сжимаемости свободной воды. Как видно из табл. 1, значения величин  $\beta_h V_h$  и  $h$  уменьшаются с ростом концентрации электролита. Такое их поведение, по-видимому, связано с увеличением степени перекрывания гидратных сфер ионов с ростом концентрации растворенного вещества. Обработка полученных чисел гидратации показала, что их концентрационная зависимость носит экспоненциальный характер (рис. 2):

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

где  $h_0$  — число гидратации при бесконечном разбавлении;  $k$  — константа, характеризующая концентрационную зависимость. Найденные из уравнения (23) параметры  $h_0$  и  $k$  оказались равными: 21,01 и 10,76 для хлорида калия, 20,56 и 9,98 — бромида калия, 22,71 и 8,26 — для иодида калия.

Согласно уравнению (18), молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов  $\beta_h V_h$  должна являться линейной функцией от чисел гидратации  $h$ . Как видно из рис. 3, такая зависимость действительно имеет место, что подтверждается высоким коэффициентом линейной корреляции  $R_{\text{сог}} > 0,999$ . Из линейной зависимости величин  $\beta_h V_h$  от чисел гидратации следует, что молярная адиабатическая сжимаемость стехиометрической смеси ионов  $\beta_{2h} V_{2h}$  и молярная адиабатическая сжимаемость воды в гидратных сферах не зависят от концентрации электролита. Поэтому можно утверждать, что основной причиной изменения адиабатической сжимаемости гидратного комплекса является изменение чисел гидратации вследствие перекрывания гидратных сфер ионов при повышении концентрации электролита.

На рис. 4 представлены изотермы кажущегося мольного объема хлорида, бромида и иодида калия  $\varphi_V = f(h)$ , соответствующие уравнению (21). Коэффициент линейной корреляции

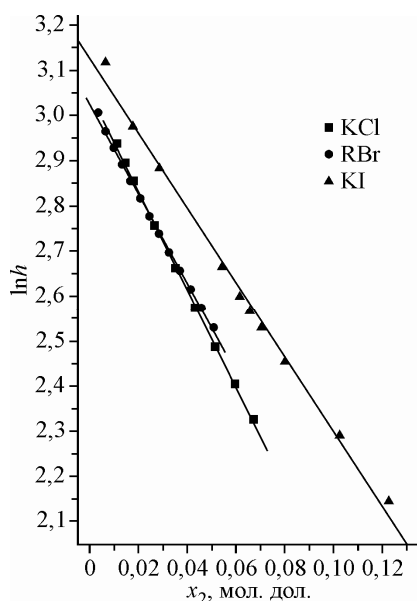


Рис. 2. Концентрационная зависимость чисел гидратации

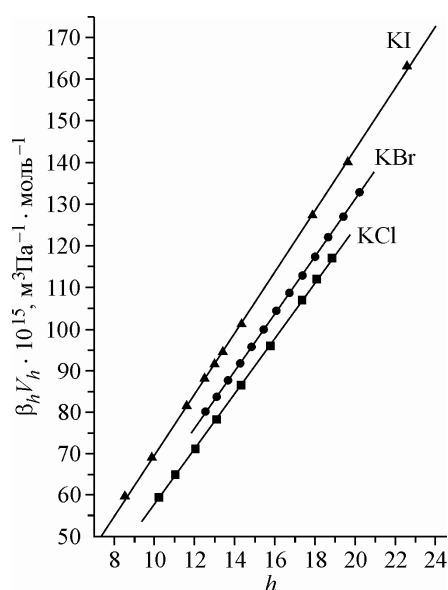


Рис. 3. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов хлорида, бромиды и иодида калия от чисел их гидратации

$R_{\text{corr}} > 0,9997$  свидетельствует о независимости величин  $V_{1h}$  и  $V_{2h}$  от концентрации соли. Используя полученные из соотношения (18) параметры  $\beta_{2h}V_{2h}$ ,  $\beta_{1h}V_{1h}$  и вычисленные по уравнению (21) величины  $V_{2h}$  и  $V_{1h}$ , были определены коэффициенты адиабатической сжимаемости стехиометрической смеси ионов  $\beta_{2h} = \beta_{2h}V_{2h}/V_{2h}$  и коэффициенты адиабатической сжимаемости растворителя в гидратной оболочке  $\beta_{1h} = \beta_{1h}V_{1h}/V_{1h}$  для всех исследованных солей. Оказалось, что с ростом температуры величины  $V_{1h}$  линейно увеличиваются, а величины  $\beta_{1h}$  линейно убывают, что и приводит к независимости молярной адиабатической сжимаемости гидратной воды

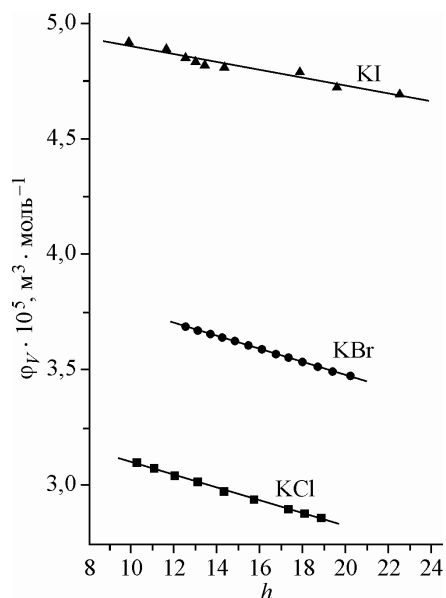


Рис. 4. Зависимость кажущегося молярного объема электролита в воде от числа гидратации при 298,15 К

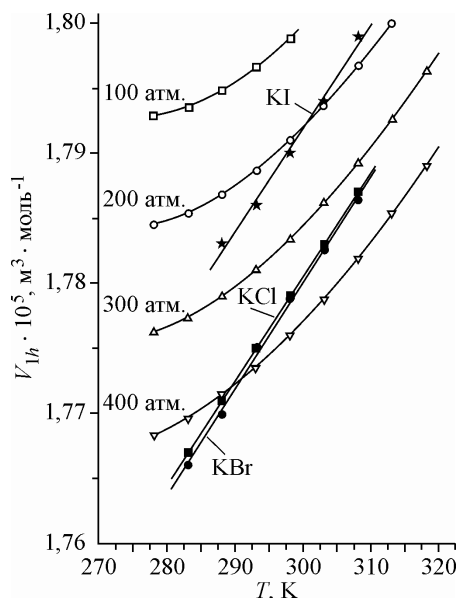


Рис. 5. Температурная зависимость молярного объема воды в гидратной сфере хлорида, бромиды и иодида калия



Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость объемного сжатия ( $V_1^* - V_{1h}$ ), свойств гидратной воды ( $V_{1h}$ ,  $\beta_{1h}$ ) и стехиометрической смеси ионов ( $V_{2h}$ ,  $\beta_{2h}$ ) для водных растворов хлорида, бромиды и иодида калия

$T, K$	$(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{моль}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{моль}^{-1}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$
KCl					
283,15	3,459	1,767	3,365	3,787	2,746
288,15	3,182	1,771	3,372	3,778	2,742
293,15	2,946	1,775	3,376	3,770	2,739
298,15	2,743	1,779	3,377	3,761	2,738
303,15	2,593	1,783	3,378	3,753	2,737
308,15	2,481	1,787	3,380	3,744	2,736
KBr					
283,15	3,605	1,766	4,027	3,885	1,531
288,15	3,329	1,770	4,040	3,877	1,526
293,15	2,966	1,775	4,029	3,866	1,531
298,15	2,793	1,779	4,040	3,857	1,526
303,15	2,684	1,783	4,053	3,849	1,521
308,15	2,595	1,786	4,067	3,841	1,516
KI					
288,15	2,020	1,783	5,071	4,141	0,780
293,15	1,808	1,786	5,092	4,134	0,777
298,15	1,624	1,790	5,091	4,121	0,776
303,15	1,494	1,794	5,107	4,112	0,775
308,15	1,362	1,799	5,113	4,101	0,774

от температуры. Полученные значения представлены в табл. 2 и, как видно из этой таблицы, величина  $V_{1h}$  практически не зависит от замены аниона, а коэффициент адиабатической сжимаемости воды в гидратных сферах всех исследованных соединений  $\beta_{1h}$  существенно меньше значений подобной величины для чистой воды.

Представляло интерес произвести оценку среднего давления в гидратных сферах ионов исследованных веществ, поскольку эта величина дает представление о силах взаимодействия ион—растворитель. Для этого температурную зависимость мольного объема воды в гидратных оболочках сопоставляли с температурной зависимостью мольного объема чистой воды при повышенных давлениях (рис. 5). Проведенное сравнение показало, что мольный объем воды в гидратных сферах более сильно зависит от изменения температуры, чем мольный объем воды при высоких давлениях. Такой результат свидетельствует о том, что электрострикционное сжатие сильнее воздействует на структуру воды, чем простое изменение давления. Можно предполагать, что это может быть объяснено изменением диэлектрической проницаемости воды вблизи ионов. Как видно из рис. 5, среднее давление в гидратных сферах ионов при температуре 298,15 К составляет ~350 атм для KCl, ~355 для KBr и ~210 атм для KI, что подтверждает необходимость учета сжимаемости гидратной воды.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при растворении KCl, KBr и KI необходимо учитывать сжимаемость гидратных комплексов. Полученные результаты позволяют рассматривать  $h$  как основную составляющую концентрационной зависимости гидратации, а температуру как фактор, влияющий на нее через изменение структуры растворителя в изученном интервале условий. Показано, что с ростом концентрации электролита происходит уменьшение молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов и чи-

сел гидратации, при этом зависимость  $h$  от  $x_2$  носит экспоненциальный характер. Обнаружено, что изменение  $h$  с концентрацией является наибольшим для KCl и наименьшим для KI, что, по-видимому, отражает разную степень взаимодействия анионов с растворителем. Также показано, что мольный объем воды в гидратной сфере иона в исследованных растворах ниже, чем для чистой воды.

Таким образом, применение метода адиабатического сжатия позволяет с достаточной достоверностью выявить особенности гидратации различных соединений в широкой области температур и концентраций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вода: структура, состояние, сольватация* / А.М. Кутепова. – М.: Наука, 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. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю.* // *Trans. Rus. Acad. Sci., Ser. Chem.* – 2003. – **2**. – P. 322 – 327.
5. *Савицкас Р.И., Ципарис И.Н.* // *Акустический журн.* – 1977. – **23**. – С. 471 – 473.
6. *Onori G.* // *J. Chem. Phys.* – 1988. – **89**. – P. 510 – 516.
7. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2004. – **47**. – С. 56 – 60.
8. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // *J. Solut. Chem.* – 2006. – **35**. – P. 1477 – 1491.