

УДК 541.8:532.1

ИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: vna@isc-ras.ru**Статья поступила 24 октября 2011 г.*

На основании литературных данных по плотности и скорости распространения ультразвука были определены параметры ионной сольватации хлоридов натрия, магния и кобальта. Показано, что сольватация типичных координационных соединений как хлорид кобальта определяется тем же самым механизмом, что и сольватация электролитов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: ионная сольватация, адиабатическая сжимаемость, координационные соединения, числа сольватации.

Как известно, взаимодействие катионов и анионов с растворителем рассматривается в основном с двух позиций: первичной и вторичной сольватации [1]. Первичная сольватация в принципе понятна и связана с относительно сильным взаимодействием ионов с диполями молекул растворителя и их структурными перегруппировками. Наибольшее число вопросов возникает при исследовании вторичной сольватации, влиянием на нее температуры, давления или концентрации растворенного вещества. В наших предыдущих работах [2–4] было показано, что использование метода адиабатического сжатия позволяет получать вполне приемлемые данные о таких параметрах сольватации как числа сольватации h , молярная адиабатическая сжимаемость сольватных образований $\beta_h V_h$ и ряде других параметров. Однако в этих работах исследовались в основном электролиты с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Представляло интерес провести сравнение этих данных с поведением типичных координирующих катионов, способных образовывать характерные координационные соединения. С этой целью была проведена работа по изучению гидратных комплексов хлорида кобальта и сравнение этих данных о гидратации соединений с данными о водных растворах хлоридов натрия и магния.

Для описания взаимодействий в растворе нами была использована модель, согласно которой каждый ион располагается в центре сферы, состоящей из молекул воды. Такие свойства вошедшей в гидратную сферу воды как плотность и сжимаемость существенно отличаются от плотности и сжимаемости свободного растворителя. Поскольку свойства воды, вошедшей в сольватные сферы ионов, такие как плотность и сжимаемость, должны существенно отличаться от плотности свободного растворителя, объем раствора может быть представлен в виде соотношения:

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

где $V_m = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho$ — мольный объем раствора; ρ — плотность; x_1, x_2 — мольные доли растворителя и электролита; V_1^* — мольный объем свободного, не вошедшего в состав сольватных сфер растворителя, причем модель предполагает, что свободный растворитель обладает

такими же свойствами, как и чистая вода; V_h — объем моля гидратированной соли; h — число гидратации, под которым понимаются те молекулы воды, на которые распространяется совокупное влияние электростатического поля как катиона, так и аниона.

Дифференцирование уравнения (1) по давлению при постоянстве энтропии раствора $S_m = \text{const}$ позволяет записать соотношение для молярной адиабатической сжимаемости раствора, изменение которой служит мерой гидратации при ультразвуковых исследованиях:

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

В соотношении (2) используются следующие обозначения: $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость раствора; $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость свободного растворителя в условиях постоянства энтропии раствора; $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость гидратных образований в условиях постоянства энтропии раствора. В работах [5, 6] нами было показано, что в общем случае молярная адиабатическая сжимаемость свободного растворителя не может быть заменена сжимаемостью чистой воды $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} \neq -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$, поскольку сжатие происходит при различной энтропии. В первом случае сжатие происходит при постоянстве энтропии раствора $S_m = \text{const}$, а во втором — при постоянстве чистого растворителя $S_1^* = \text{const}$. Сжимаемость свободного растворителя может быть связана со сжимаемостью чистой воды при помощи следующего соотношения (см., например, [2, 3]):

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right], \quad (3)$$

в котором введены обозначения: $\alpha_1^* = 1/V_1^* (\partial V_1^* / \partial T)_p$ и $\alpha_m = 1/V_m (\partial V_m / \partial T)_p$ — коэффициенты теплового расширения растворителя и раствора; $\sigma_1^* = T/V_1^* (\partial S_1^* / \partial T)_p$ и $\sigma_m = T/V_m (\partial S_m / \partial T)_p$ — молярные теплоемкости растворителя и раствора, отнесенные к единице объема. Величина $\beta_1 V_1^*$ была получена при помощи метода якобианов. 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 растворенного вещества. 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 теоретического рассмотрения 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 исключительно температуры и давления при постоянной концентрации электролита (x_2) и, следовательно, можно применить метод якобианов:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(P, S_m)} = \frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(p, T)} = \frac{\left| \begin{array}{cc} \partial(V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{cc} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{array} \right|} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}. \end{aligned} \quad (4)$$

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

$$(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial p)_T + \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p}. \quad (5)$$

Заметим, что производная $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$ в соотношении (5) может быть интерпретирована как молярная изотермическая сжимаемость чистого растворителя, поскольку все входящие в нее величины — объем V_1^* и давление p — такие же, как и для чистого растворителя. На втором этапе перейдем от изотермической сжимаемости чистого растворителя к его адиабатической сжимаемости, снова воспользовавшись методом якобианов:

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} &= \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_1^* / \partial p)_T & (\partial S_1^* / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p (\partial S_1^* / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T (\partial S_1^* / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p (\partial S_1^* / \partial p)_T}. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение (6) тоже может быть существенно упрощено с учетом того обстоятельства, что одно из соотношений Максвелла полностью выполняется и для чистого растворителя, при этом величины $(\partial p / \partial T)_p$ и $(\partial p / \partial p)_T$ равны нулю и единице:

$$(\partial V_1^* / \partial p)_T = (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} - \frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p^2}{(\partial S_1^* / \partial T)_p}. \quad (7)$$

Подставив соотношение (7) в уравнение (5), получим искомое выражение, связывающее производную молярного объема растворителя по давлению в условиях постоянства энтропии раствора S_m с производной молярного объема чистого растворителя при постоянной энтропии растворителя S_1^* :

$$-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*} + (\partial V_1^* / \partial T)_p \left[\frac{(\partial V_1^* / \partial T)_p}{(\partial S_1^* / \partial T)_p} - \frac{(\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p} \right], \quad (8)$$

которое эквивалентно соотношению (3).

Введя новую переменную $Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - (x_1 / x_2) \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right)$, в которой символом $\Phi_{K,S}$

обозначена кажущаяся сжимаемость растворенного вещества, из выражения (2) можно получить соотношение для определения чисел гидратации и молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов

$$Y_{K,S} = -h \cdot \beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (9)$$

Именно уравнение (9) использовалось нами для определения чисел сольватации в водных растворах хлоридов натрия и магния. Для определения чисел сольватации в водных растворах хлорида кобальта нами использовалось выражение

$$\Phi_{K,S} = -h \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h. \quad (10)$$

Использование уравнения (9) для растворов хлорида магния и натрия было продиктовано тем, что данные растворы исследовались в весьма широком температурном диапазоне; использование же уравнения (10) для растворов хлорида кобальта было вызвано теми соображениями, что данные растворы исследовались в узкой температурной и концентрационной области, для которой вклад члена $\alpha_1^* V_1^* T \cdot \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right)$ в величину $\beta_1 V_1^*$ был весьма мал и поэтому выполнялось соотношение $\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^*$.

Увеличение концентрации электролита вызывает перекрытие гидратных сфер ионов, что приводит к уменьшению объема гидратированной соли, при этом объем гидратных комплексов V_h может быть выражен как

$$V_h = hV_{1h} + V_{2h}, \quad (11)$$

где V_{2h} — объем стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения; V_{1h} — мольный объем гидратной воды. Дифференцирование уравнения (11) по давлению в условиях постоянства энтропии раствора приводит к выражению вида

$$\beta_h V_h = h\beta_{1h} V_{1h} + \beta_{2h} V_{2h}, \quad (12)$$

где величина $\beta_{1h} V_{1h}$ является молярной адиабатической сжимаемостью воды в гидратных сферах стехиометрической смеси ионов, а величина $\beta_{2h} V_{2h}$ является молярной адиабатической сжимаемостью ионов без гидратного окружения. Таким образом, используя описанную выше модель, можно определить такие параметры гидратации как число гидратации h , молярную адиабатическую сжимаемость гидратных комплексов $\beta_h V_h$, молярную адиабатическую сжимаемость воды в гидратных оболочках ионов $\beta_{1h} V_{1h}$ и сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения $\beta_{2h} V_{2h}$.

В данной работе эта модель была применена для исследования гидратации хлоридов натрия, магния, кобальта. Данные по плотности и скорости распространения ультразвука были заимствованы из работ [7, 8] для растворов хлоридов натрия и магния, а для растворов хлорида кобальта они были рассчитаны по полиному, приведенному в работе [9]:

$$y = a_y + b_y m + c_y m^{3/2}, \quad (13)$$

где y является плотностью $y = \rho$ или скоростью звука $y = U$; $a_U = U_1^*$ — скорость звука в чистой воде; $a_\rho = \rho_1^*$ — плотность чистого растворителя; m — моляльность. Коэффициенты полинома, их стандартные отклонения и коэффициенты корреляции для водных растворов CoCl_2 приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты полинома (8) для расчета плотности водных растворов CoCl_2

T, K	$\rho_1^*, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$(b_\rho \pm s_b), \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^3$	$(c_\rho \pm s_c), \text{кг}^{5/2} \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{м}^{-3/2}$	r_{corr}
291,15	998,60	122,4±0,3	-9,6±0,3	0,999996
292,15	998,41	122,2±0,3	-9,6±0,3	0,999995
293,15	998,20	121,1±0,35	-9,5±0,35	0,999995
294,15	997,99	121,9±0,35	-9,5±0,35	0,999995
295,15	997,77	121,6±0,4	-9,4±0,4	0,999994
296,15	997,54	121,4±0,4	-9,2±0,4	0,999993
297,15	997,30	121,2±0,45	-9,2±0,45	0,999992

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты полинома (8) для расчета скорости звука в водных растворах CoCl_2

T, K	$U_1^*, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$(b_U \pm s_b), \text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}$	$(c_U \pm s_c), \text{кг}^{2/2} \cdot \text{моль}^{-3/2} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	r_{corr}
291,15	1476,04	97,4±0,27	-7,3±0,27	0,999995
292,15	1479,23	96,7±0,25	-7,3±0,25	0,999996
293,15	1482,34	95,9±0,24	-7,3±0,24	0,999995
294,15	1485,37	95,2±0,24	-7,4±0,25	0,999995
295,15	1488,32	94,6±0,25	-7,5±0,25	0,999995
296,15	1491,19	93,9±0,25	-7,5±0,25	0,999995
297,15	1493,98	93,4±0,27	-7,6±0,27	0,999994

В работе Онори [10] было показано, что изменение молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$ с температурой пренебрежимо мало по сравнению с изменением сжимаемости чистой воды $\beta_1^* V_1^*$, а в серии наших работ [2—6] было показано, что оно также мало и по сравнению с уменьшением молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$. Кроме того, было показано, что данная модель работает лишь до границы полной сольватации (ГПС). Следовательно, на основе этих фактов представляется целесообразным исследовать температурные зависимости молярной адиабатической сжимаемости растворов при концентрациях, не превышающих ту, при которой наблюдается ГПС. При этом граница полной гидратации определяется как точка пересечения изотерм молярной адиабатической сжимаемости раствора $\beta_S V_m = f(x_2)$. На рис. 1, *a—в* представлены концентрационные зависимости молярной адиабатической сжимаемости исследованных нами растворов. Как видно из этих рисунков, только для растворов хлоридов натрия и магния исследованный нами диапазон лежит за границей полной сольватации. Для водных растворов хлорида кобальта этот диапазон находится в пределах концентраций до ГПС.

Аппроксимация уравнения (9) зависимостью вида

$$Y_{K,S} = A_1 + B_1 \beta_1 V_1^* \quad (14)$$

для растворов хлоридов натрия и магния и аппроксимация соотношения (10) зависимостью вида

$$\Phi_{K,S} = A_2 + B_2 \beta_1^* V_1^* \quad (15)$$

для растворов хлорида кобальта показала, что величина $Y_{K,S}$ линейно зависит от переменной $\beta_1 V_1^*$ для водных растворов хлоридов натрия и магния, а величина $\Phi_{K,S}$ линейно зависит от переменной $\beta_1^* V_1^*$ для водных растворов хлорида кобальта. Полученные при этом коэффициенты линейной корреляции составили величину не менее $r_{\text{corr}} = 0,999$, подтверждая тем самым правильность выбора аппроксимирующей функции. Найденные коэффициенты линейных зависимостей A_1 , B_1 , A_2 и B_2 представляют собой молярные адиабатические сжимаемости гидратных образований: $A_1 = \beta_h V_h$ для водных растворов хлоридов натрия и магния, $A_2 = \beta_h V_h$ для водных растворов хлорида кобальта, а величины B_1 и B_2 являются числами гидратации, взятыми с обратным знаком, для водных растворов хлоридов натрия и магния и водных растворов хлорида кобальта соответственно. Зависимости $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$ и $\Phi_{K,S} = f(\beta_1^* V_1^*)$ представлены на рис. 2, *a—в*. Найденные значения $\beta_h V_h$ и h приведены в табл. 3.

Как было показано в наших предыдущих работах, зависимость натурального логарифма чисел гидратации от концентрации растворенного вещества близка к линейной, поэтому и в данном случае мы описывали концентрационную зависимость с помощью уравнения

$$\ln h = \ln h_0 - kx_2, \quad (16)$$

в котором k является константой, выражающей концентрационную зависимость чисел гидратации h от концентрации электролита; h_0 является числом гидратации при бесконечном разбавлении. Полученные значения k и h_0 составили: $h_0 = 24,43$, $k = 9,99$ для NaCl, $h_0 = 32,43$, $k = 13,60$ для MgCl₂, $h_0 = 34,65$, $k = 15,26$ для CoCl₂. Коэффициенты линейной корреляции составили $r_{\text{corr}} = 0,9999$ для NaCl, $r_{\text{corr}} = 0,9998$ для MgCl₂ и $r_{\text{corr}} = 0,9999$ для CoCl₂. Для определения сжимаемости стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения $\beta_{2h} V_{2h}$ и сжимаемости воды в гидратной сфере $\beta_{1h} V_{1h}$ было использовано уравнение (12). Как видно из рис. 3, молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов линейно зависит от числа гидратации. Коэффициенты линейной корреляции для всех электролитов составляли величину не менее $r_{\text{corr}} = 0,9999$, а полученные параметры молярной сжимаемости стехиометрической смеси ионов без гидратных оболочек $\beta_{2h} V_{2h}$ и молярной сжимаемости воды в гидратных оболочках составили: $13,231 \cdot 10^{15}$ и $6,718 \cdot 10^{15}$ Па⁻¹·м³·моль⁻¹ для NaCl, $15,986 \cdot 10^{15}$ и $5,746 \cdot 10^{15}$ Па⁻¹·м³·моль⁻¹ для MgCl₂, $17,751 \cdot 10^{15}$ и $6,662 \cdot 10^{15}$ Па⁻¹·м³·моль⁻¹ для CoCl₂. Совместное использование выраже-

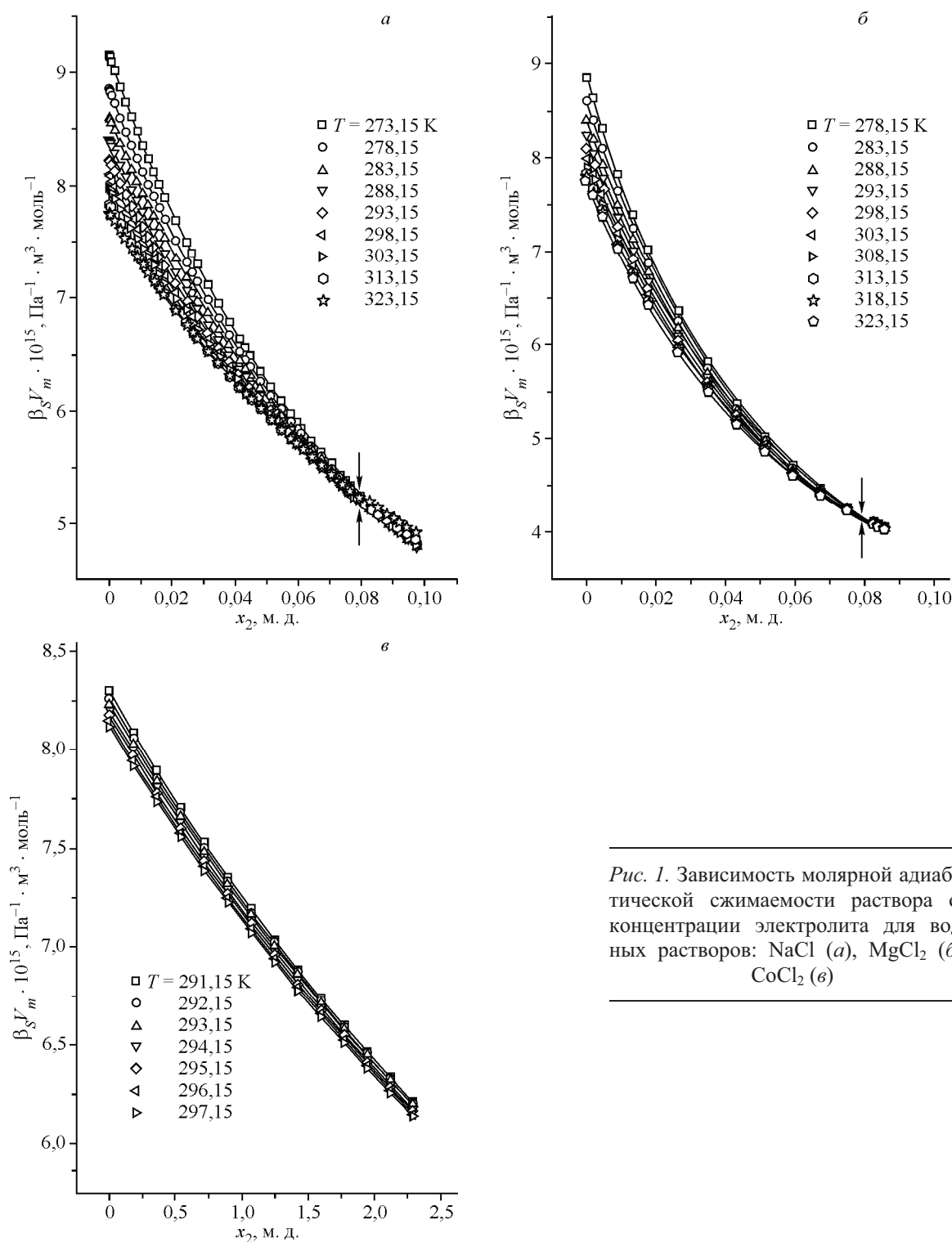


Рис. 1. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости раствора от концентрации электролита для водных растворов: NaCl (а), MgCl₂ (б), CoCl₂ (в)

ний (11) и (12) позволило определить значения объема V_{2h} и коэффициента адиабатической сжимаемости β_{2h} стехиометрической смеси ионов, объема V_{1h} и коэффициента сжимаемости β_{1h} гидратной воды, а также их температурные зависимости. Численные значения рассчитанных величин приведены в табл. 4.

Мы понимаем, что ряд положений, изложенных в данной работе, может не вполне соответствовать устоявшимся представлениям. Поэтому для того чтобы убедиться в правильности вы-

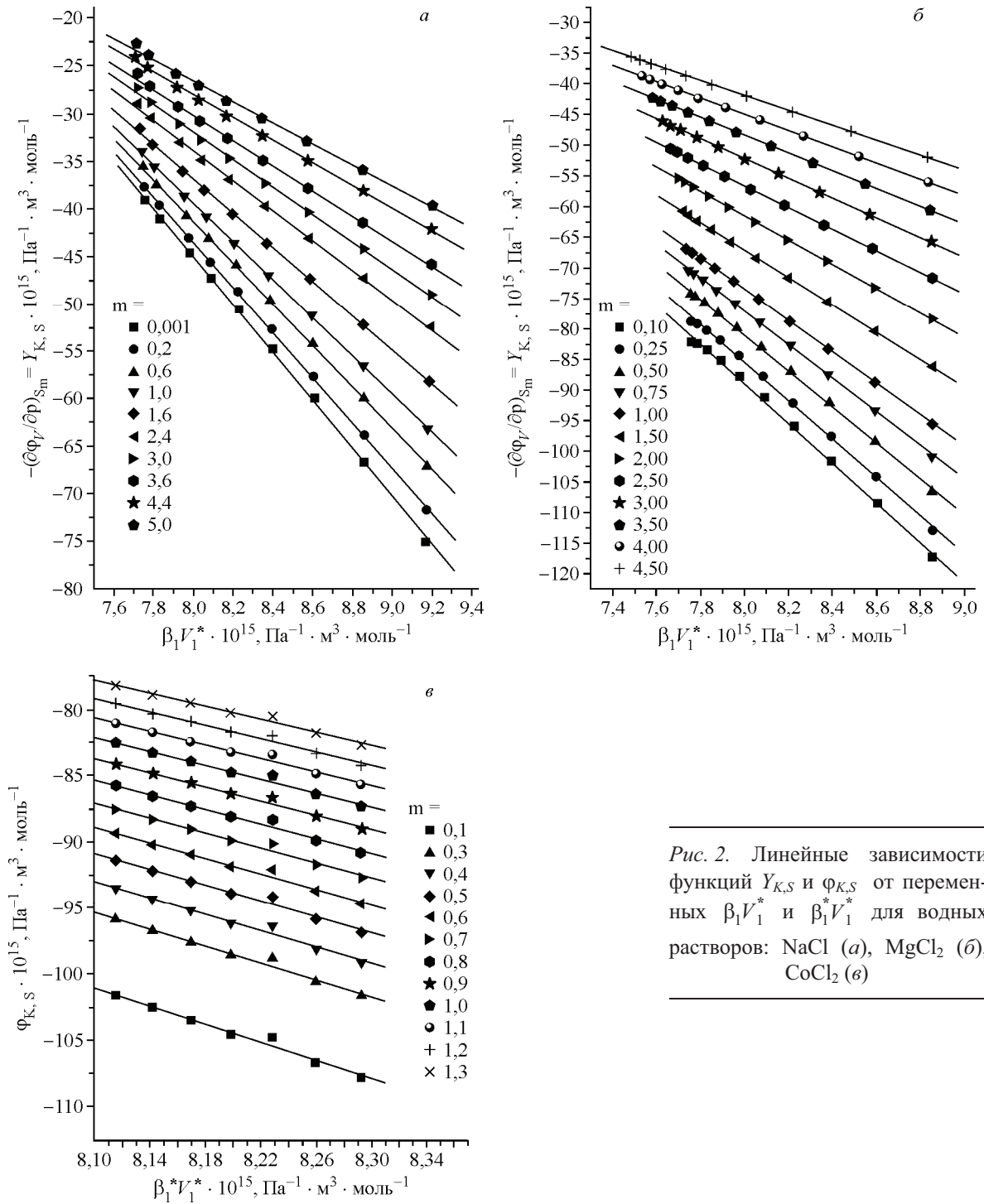


Рис. 2. Линейные зависимости функций $Y_{K,S}$ и $\varphi_{K,S}$ от переменных $\beta_1 V_1^*$ и $\beta_1 V_1^*$ для водных растворов: NaCl (а), MgCl₂ (б), CoCl₂ (в)

двинутых заключений, мы провели проверку описанного метода на примере хлорида кобальта независимым способом, который учитывал, что уравнение (1) включает в себя лишь формальные молярные доли (x_1 и x_2) растворителя и растворенного вещества. Истинные молярные доли (Z_1 и Z_2), учитывающие изменение h с концентрацией, могут быть записаны через формальные в виде

$$Z_1 = \frac{x_1 - hx_2}{1 - hx_2}, \quad Z_2 = \frac{x_2}{1 - hx_2}, \quad (17)$$

а истинный молярный объем V_m^H , истинная молярная сжимаемость раствора $\beta_S V_m^H$ и истинная

Т а б л и ц а 3

Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$, чисел гидратации h и коэффициентов линейной корреляции $r_{\text{сог}}$ для водных растворов NaCl, MgCl₂, CoCl₂ и до границы полной сольватации

m , МОЛЬ · КГ ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ · М ³ · МОЛЬ ⁻¹	h	$r_{\text{сог}}$	m , МОЛЬ · КГ ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ · М ³ · МОЛЬ ⁻¹	h	$r_{\text{сог}}$
NaCl							
0,001	15,718	25,28	-0,9996	1,8	10,320	17,42	-0,9996
0,002	15,702	25,26	-0,9996	2,0	9,939	16,85	-0,9996
0,005	15,667	25,21	-0,9996	2,2	9,582	16,31	-0,9995
0,01	15,621	25,14	-0,9996	2,4	9,246	15,80	-0,9995
0,02	15,547	25,04	-0,9997	2,5	9,086	15,56	-0,99934
0,05	15,369	24,78	-0,9997	2,6	8,930	15,32	-0,9993
0,1	15,119	24,42	-0,9998	2,8	8,632	14,87	-0,9993
0,2	14,686	23,80	-0,9998	3,0	8,351	14,43	-0,9992
0,3	14,297	23,24	-0,9998	3,2	8,084	14,03	-0,9991
0,4	13,936	22,72	-0,9999	3,4	7,833	13,64	-0,9990
0,5	13,598	22,23	-0,9999	3,5	7,712	13,45	-0,9990
0,6	13,277	21,77	-0,9999	3,6	7,594	13,27	-0,9990
0,7	12,972	21,33	-0,9999	3,8	7,367	12,91	-0,9989
0,8	12,680	20,90	-0,9999	4,0	7,152	12,58	-0,9988
0,9	12,402	20,49	-0,9999	4,2	6,948	12,25	-0,9987
1,0	12,134	20,10	-0,9998	4,4	6,753	11,95	-0,9987
1,2	11,630	19,36	-0,9998	4,5	6,659	11,80	-0,9987
1,4	11,162	18,67	-0,9998	4,6	6,567	11,65	-0,9986
1,5	10,940	18,34	-0,9997	4,8	6,391	11,37	-0,9986
1,6	10,726	18,02	-0,9997	5,0	6,222	11,10	-0,9985
MgCl ₂							
0,1	16,975	32,35	-0,9991	0,1	17,532	34,12	-0,99934
0,25	16,352	31,15	-0,9993	0,3	16,301	31,90	-0,9993
0,5	15,263	29,22	-0,9996	0,4	15,768	30,95	-0,9993
0,75	14,131	27,32	-0,9998	0,5	15,273	30,08	-0,9992
1,0	13,050	25,52	-1	0,6	14,808	29,26	-0,9991
1,5	11,166	22,36	-1	0,7	14,371	28,49	-0,9990
2,0	9,660	19,78	-1	0,8	13,957	27,77	-0,9990
2,5	8,461	17,66	-1	0,9	13,564	27,08	-0,9990
3,0	7,493	15,91	-1	1,0	13,191	26,42	-0,9989
3,5	6,700	14,43	-1	1,1	12,836	25,80	-0,99934
4,0	6,041	13,18	-1	1,2	12,496	25,21	-0,9993
4,5	5,490	12,11	-1	1,3	12,172	24,64	-0,9993
CoCl ₂							

кажущаяся сжимаемость растворенного вещества $\Phi_{K,S}^n$ как:

$$V_m^n = \frac{Z_1 M_1 + Z_2 (M_2 + h M_1)}{\rho}, \quad (18)$$

$$\beta_S V_m^n = Z_1 \beta_1^* V_1^* + Z_2 \beta_h V_h, \quad (19)$$

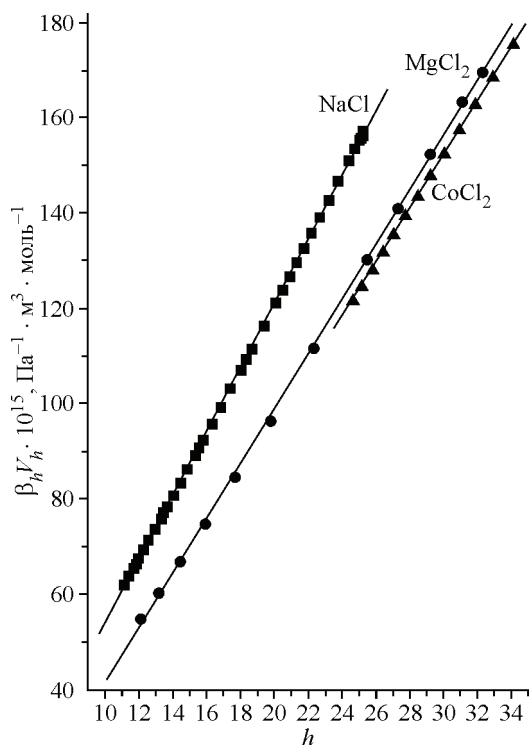


Рис. 3. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости исследованных электролитов от чисел их гидратации

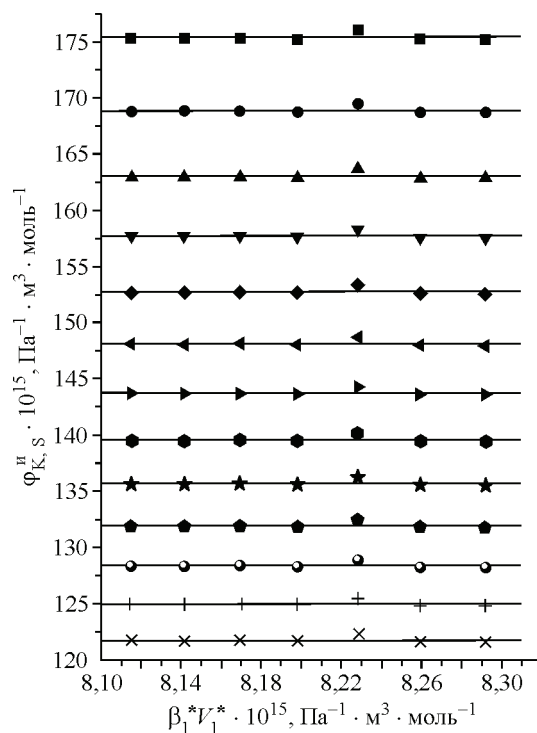


Рис. 4. Зависимость функции $\Phi_{K,S}^H$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя для водных растворов хлорида кобальта. Концентрации соответствуют приведенным в табл. 3 и увеличиваются сверху вниз

Т а б л и ц а 4

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	$(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$	T, K	$(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{М}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$
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	291,15	6,162	1,742	3,251	3,121	5,686
283,15	4,964	1,752	3,321	3,214	4,974	292,15	6,146	1,743	3,250	3,134	5,664
288,15	4,765	1,756	3,315	3,201	4,994	293,15	6,097	1,744	3,248	3,129	5,673
293,15	4,612	1,758	3,309	3,187	5,015	294,15	6,049	1,745	3,2470	3,123	5,683
298,15	4,501	1,762	3,303	3,172	5,039	295,15	5,946	1,746	3,244	3,113	5,702
303,15	4,429	1,765	3,297	3,157	5,064	296,15	5,779	1,748	3,240	3,067	5,786
308,15	4,393	1,768	3,291	3,141	5,090	297,15	5,763	1,749	3,239	3,080	5,763
CoCl ₂											

$$\varphi_{K,S}^{\text{и}} = \frac{\beta_S V_m^{\text{и}} - Z_1 \beta_1^* V_1^*}{Z_2} = \beta_h V_h. \quad (20)$$

В этих условиях кажущаяся молярная адиабатическая сжимаемость растворенного вещества будет равна молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$, и мы получим зависимость $\varphi_{K,S}^{\text{и}} = f(\beta_1^* V_1^*)$, параллельную оси абсцисс (рис. 4).

Как видно из полученных результатов, все соображения, применяемые для растворов электролитов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, могут с успехом быть использованы при исследовании гидратации типичных координационных соединений. Для растворов хлорида кобальта, так же как и для ранее исследованных электролитов, справедливы следующие результаты: а) постоянство величины молярной изоэнтропийной сжимаемости воды в гидратных сферах ионов позволяет сделать вывод о ее независимости от концентрации электролита в исследованной области параметров состояния; б) полученная величина $\beta_{1h} V_{1h} = 5,66 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ для CoCl_2 при 298,15 К меньше, чем для чистой воды ($\beta_1 V_1^* = 8,08 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), что свидетельствует о наличии сильных взаимодействий в гидратных сферах ионов растворенного вещества; в) молярная адиабатическая сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратных оболочек и молярная адиабатическая сжимаемость воды в гидратных сферах не зависят от концентрации растворенного вещества.

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что основной причиной изменения молярной сжимаемости гидратного комплекса является изменение чисел гидратации ионов вследствие перекрывания гидратных сфер при возрастании концентрации электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Достижения и проблемы сольватации: структурно-термодинамические аспекты. Проблемы химии растворов* / В.К. Абросимов, А.Г. Крестов, Г.М. Альпер и др. – М.: Наука, 1998.
2. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 2008. – **51**. – С. 3 – 11.
3. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 212 – 223.
4. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N.* // Electrochim. Acta. – 2009. – **54**. – P. 6455 – 6463.
5. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // J. Solut. Chem. – 2006. – **35**. – P. 1477 – 1491.
6. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N.* // J. Solut. Chem. – 2007. – **36**. – P. 853 – 868.
7. *Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P.* // J. Solut. Chem. – 1987. – **16**. – P. 269 – 283.
8. *Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J.* // J. Solut. Chem. – 1986. – **15**. – P. 989 – 1002.
9. *Ernst S., Manikowski R.* // J. Chem. Eng. Data. – 1996. – **41**. – P. 397 – 492.
10. *Onori J.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 510 – 516.