

УДК 541.8:532.12

АДИАБАТИЧЕСКАЯ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ© 2010 А.А. Зайцев¹, В.Н. Афанасьев^{2*}, А.Н. Устинов²¹Ивановский государственный университет²Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 4 сентября 2009 г.

На примере водных растворов хлорида натрия рассмотрен подход к определению числа гидратации, мольного объема и сжимаемости гидратных комплексов по данным адиабатической и изотермической сжимаемости. Показано, что результаты расчетов по изотермической и адиабатической сжимаемости согласуются между собой.

Ключевые слова: адиабатическая сжимаемость, изотермическая сжимаемость, водные растворы, число гидратации.

Определение параметров сольватации является одной из наиболее актуальных задач современной физической химии растворов. Изучение водных растворов электролитов представляет наибольший интерес, поскольку наличие дальнедействующих электростатических сил и специфической структуры воды серьезно осложняет задачу определения параметров сольватации [1]. При исследованиях процессов сольватации применяют большое количество как теоретических, так и экспериментальных методов. В качестве примера можно привести работы, посвященные определению параметров сольватации методами молекулярной динамики [2], инфракрасной спектроскопии [3, 4], нейтронного [5] и рентгеновского рассеяния [6]. Все эти методы сопоставляют изменение какого-либо свойства растворов с параметрами сольватации. В данной работе для определения параметров сольватации используют изотермическую и адиабатическую сжимаемость, так как данные по скорости распространения ультразвука, плотности и изобарной теплоемкости могут быть получены экспериментально с весьма высокой точностью [11—13].

Согласно используемой нами модели мольный объем раствора может быть представлен выражением вида

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

в котором введены обозначения: x_1 — мольная доля растворителя; x_2 — мольная доля растворенного вещества; $V_m = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho}$ — мольный объем раствора; M_1 — молярная масса воды;

M_2 — молярная масса растворенной соли; ρ — плотность раствора; V_1^* — мольный объем растворителя, не вошедшего в гидратные сферы ионов, численно равный мольному объему чистого растворителя; h — число гидратации; V_h — мольный объем гидратных комплексов. Дифференцирование соотношения (1) по давлению p при постоянной энтропии раствора S_m приводит к выражению для молярной адиабатической сжимаемости раствора

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

* E-mail: vna@isc_ras.ru

в котором величина $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ является молярной адиабатической сжимаемостью гидратных комплексов, а величина $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость свободного растворителя, не вошедшего в состав гидратных сфер [7]. Продифференцировав соотношение (1) по давлению при постоянной температуре T , получим выражение для молярной изотермической сжимаемости раствора

$$\beta_T V_m = (x_1 - hx_2)\beta_T V_1^* + x_2 \beta_{T,h} V_h, \quad (3)$$

в котором введены следующие обозначения: $\beta_T V_m = -(\partial V_m / \partial p)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость раствора; $\beta_T V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость свободного растворителя, численно равная молярной изотермической сжимаемости чистого растворителя; $\beta_{T,h} V_h = -(\partial V_h / \partial p)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость гидратных образований.

Очевидно, что величины, входящие в уравнения (2) и (3), связаны друг с другом. Наиболее простым способом получения выражений, связывающих величины $\beta_S V_m$ и $\beta_T V_m$, $\beta_1 V_1^*$ и $\beta_T V_1^*$, $\beta_h V_h$ и $\beta_{T,h} V_h$, является применение метода якобианов [7]. Используя этот метод, можно записать:

$$\begin{aligned} (\partial V_m / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_m, S_m)}{\partial(p, S_m)} = \frac{\frac{\partial(V_m, S_m)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, S_m)}{\partial(p, T)}} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_m / \partial p)_T & (V_m / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= (\partial V_m / \partial p)_T + \frac{(\partial V_m / \partial T)_p^2}{(\partial S_m / \partial T)_p}, \end{aligned} \quad (4)$$

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

$$\begin{aligned} (\partial V_h / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_h, S_m)}{\partial(p, S_m)} = \frac{\frac{\partial(V_h, S_m)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, S_m)}{\partial(p, T)}} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_h / \partial p)_T & (V_h / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= (\partial V_h / \partial p)_T + \frac{(\partial V_h / \partial T)_p \cdot (\partial V_m / \partial T)_p}{(\partial S_m / \partial T)_p}. \end{aligned} \quad (6)$$

Введя следующие обозначения: $\alpha_1^* = (1/V_1^*) \cdot (\partial V_1^* / \partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения растворителя; $\alpha_m = (1/V_m) \cdot (\partial V_m / \partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения раствора; $\alpha_h = (1/V_h) \cdot (\partial V_h / \partial T)_p$ — коэффициент теплового расширения гидратных образований; $\sigma_1^* = T(\partial S_1^* / \partial T)_p / V_1^*$ — изобарная теплоемкость растворителя, приходящаяся на единицу его объема; $\sigma_m = T(\partial S_m / \partial T)_p / V_m$ — изобарная теплоемкость раствора, приходящаяся на единицу его объема, перейдем от частных производных к явному виду уравнений (4), (5) и (6):

$$\beta_S V_m = \beta_T V_m - \frac{\alpha_m^2 V_m T}{\sigma_m}, \quad (7)$$

$$\beta_1 V_1^* = \beta_T^* V_1^* - \frac{\alpha_1^* V_1^* \alpha_m T}{\sigma_m}, \quad (8)$$

$$\beta_h V_h = \beta_{T,h} V_h - \frac{\alpha_h V_h \alpha_m T}{\sigma_m}. \quad (9)$$

Используя выражение (8), можно определить молярную адиабатическую сжимаемость свободного растворителя, необходимую для расчета чисел сольватации по уравнению (2) (используя экспериментальные данные по плотности, скорости распространения ультразвука и изобарной теплоемкости). Также выражение (8) свидетельствует о том, что вместо уравнения

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

в котором величина $\varphi_{k,S}$ является кажущейся молярной адиабатической сжимаемостью растворенного вещества, для определения чисел гидратации необходимо использовать более строгое соотношение [7]:

$$Y_{k,S} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h, \quad (11)$$

в котором функция $Y_{k,S}$ связана с кажущейся молярной адиабатической сжимаемостью выражением

$$Y_{k,S} = \varphi_{k,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] \quad [7—10].$$

При помощи литературных данных по плотности [11], скорости распространения ультразвука [12] и изобарной теплоемкости [13] нами были рассчитаны величины молярной адиабатической и изотермической сжимаемости растворов, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 1, а и б. Используя эти данные, мы провели анализ зависимости величины

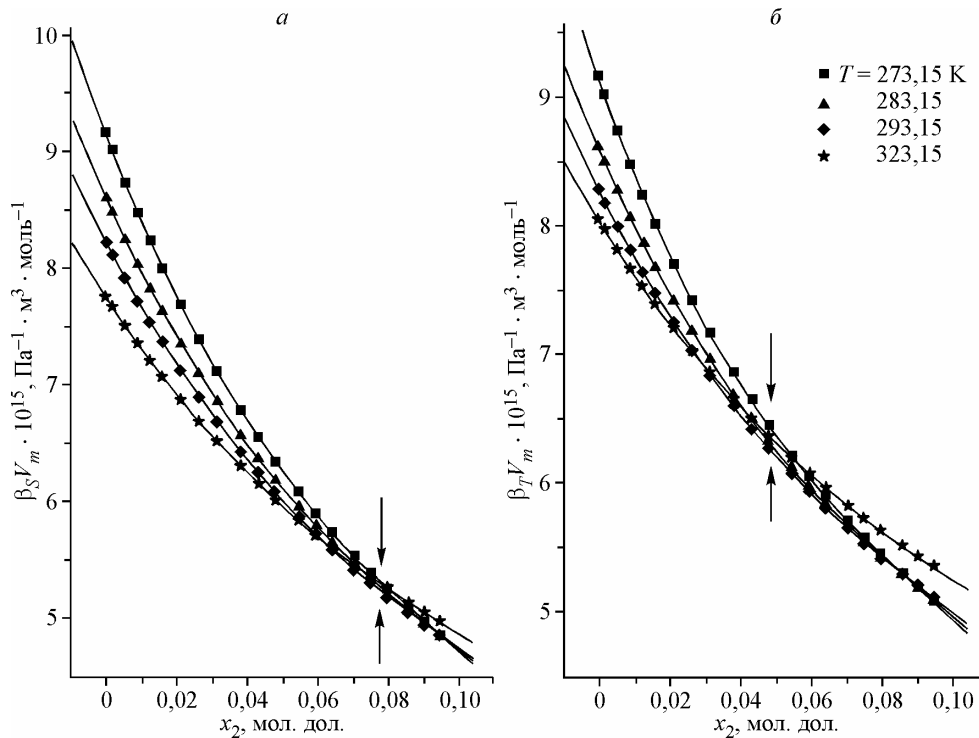


Рис. 1. Концентрационная зависимость молярной адиабатической (а) и изотермической (б) сжимаемости водных растворов хлорида натрия

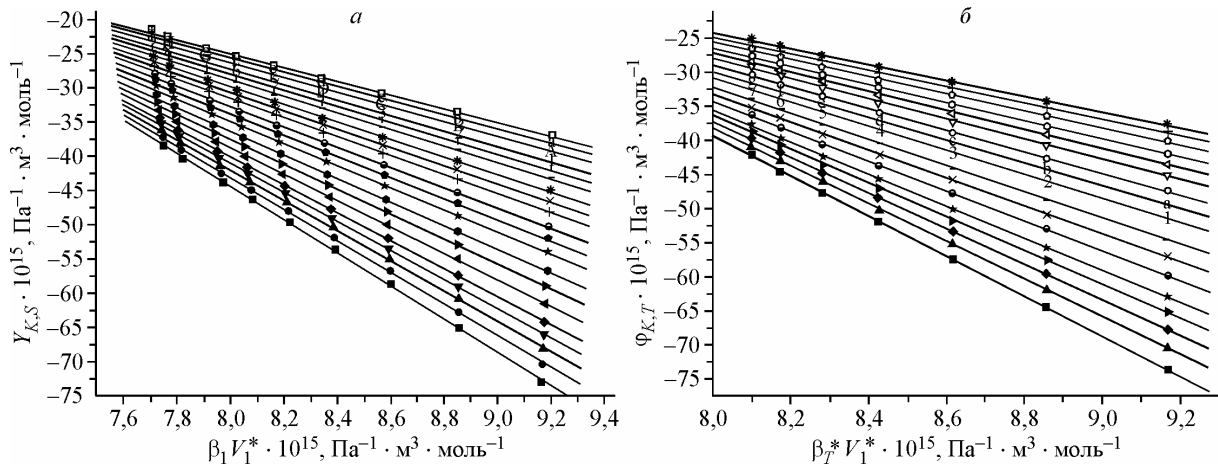


Рис. 2. Зависимость функции $Y_{k,S}$ (а) и $\varphi_{k,T}$ (б) от сжимаемости свободного растворителя (концентрации соответствуют приведенным в табл. 1)

$Y_{k,S}$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя при постоянных концентрациях до температур порядка 323,15 К. Оказалось, что указанная зависимость носит линейный характер с коэффициентом корреляции $R_{кор} \geq -0,9998$, что продемонстрировано на рис. 2, а. Такой результат свидетельствует о том, что ни число гидратации h , ни молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов не являются функциями температуры, а число сольватации может быть определено при помощи соотношения

$$h = -\frac{dY_{k,S}}{d(\beta_1 V_1^*)}. \quad (12)$$

Вместе с тем из уравнения (3) и определения кажущейся молярной изотермической сжимаемости растворенного вещества $\varphi_{k,T} = \frac{\beta_T V_m - x_1 \beta_T^* V_1^*}{x_2}$ можно получить соотношение, подобное выражению (11):

$$\varphi_{k,T} = -h\beta_T^* V_1^* + \beta_{T,h} V_h, \quad (13)$$

в котором, как показали наши исследования, величина $\varphi_{k,T}$ будет линейно зависеть от молярной изотермической сжимаемости свободного растворителя в интервале температур от 273,15 до 308,15 К (см. рис. 2, б). В связи с этим возникает предложение считать молярную изотермическую сжимаемость сольватных комплексов не зависящей от температуры и определять число сольватации по данным изотермической сжимаемости растворов, используя соотношение

$$h = -\frac{d\varphi_{k,T}}{d(\beta_T^* V_1^*)}. \quad (14)$$

Однако у нас уже имеется уравнение (12), позволяющее определять число сольватации в более широком температурном диапазоне, при выводе которого использовали условие независимости молярной адиабатической сжимаемости сольватных комплексов от температуры. Мы полагаем, что выбор между соотношениями (12) и (14) должен быть сделан в пользу уравнения (12), так как оно работает в более широком интервале условий. А как видно из соотношения (9), одновременное выполнение условий $\beta_h V_h \neq f(T)$ и $\beta_{T,h} V_h \neq f(T)$ предположить, очевидно, невозможно.

Рассчитанные по уравнению (12) значения числа гидратации, адиабатической сжимаемости гидратных образований и коэффициента линейной корреляции приведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 представлены значения числа гидратации при различных температурах, найденные из уравнения (3) путем определения молярной изотермической сжимаемости сольватных ком-

Т а б л и ц а 1

Концентрационная зависимость числа сольватации, полученного из ультразвуковых данных по изобарной теплоемкости

m , моль/кг	h_T , °С										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
0,1	24,43	24,42	24,42	24,41	24,41	24,41	24,41	24,42	24,42	24,43	24,44
0,2	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,80	23,81
0,3	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24	23,24
0,4	22,72	22,72	22,72	22,73	22,73	22,73	22,73	22,72	22,72	22,72	22,71
0,5	22,23	22,23	22,24	22,24	22,24	22,24	22,24	22,23	22,23	22,22	22,21
0,6	21,76	21,76	21,77	21,77	21,78	21,78	21,77	21,77	21,76	21,75	21,74
0,7	21,31	21,32	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,32	21,32	21,30	21,29
0,8	20,88	20,90	20,90	20,91	20,91	20,91	20,91	20,90	20,89	20,88	20,87
0,9	20,48	20,49	20,50	20,50	20,51	20,51	20,50	20,49	20,48	20,47	20,45
1,0	20,09	20,10	20,11	20,11	20,12	20,12	20,11	20,10	20,09	20,08	20,06
1,2	19,34	19,36	19,37	19,38	19,38	19,38	19,37	19,36	19,35	19,33	19,31
1,4	18,64	18,66	18,68	18,69	18,69	18,69	18,69	18,67	18,66	18,63	18,60
1,5	18,31	18,33	18,34	18,36	18,36	18,36	18,35	18,34	18,33	18,30	18,27
1,6	17,99	18,02	18,03	18,04	18,05	18,05	18,04	18,03	18,01	17,98	17,95
1,8	17,38	17,41	17,43	17,44	17,44	17,44	17,44	17,42	17,40	17,37	17,34
2,0	16,81	16,84	16,86	16,87	16,87	16,87	16,87	16,85	16,83	16,80	16,77
2,2	16,27	16,30	16,32	16,33	16,34	16,34	16,33	16,31	16,29	16,26	16,23
2,4	15,77	15,79	15,81	15,83	15,83	15,83	15,82	15,81	15,78	15,75	15,72
2,5	15,52	15,55	15,57	15,58	15,59	15,59	15,58	15,57	15,54	15,51	15,47
2,6	15,28	15,31	15,33	15,35	15,35	15,35	15,34	15,33	15,31	15,27	15,24
2,8	14,83	14,86	14,88	14,89	14,90	14,90	14,89	14,88	14,85	14,82	14,78
3,0	14,39	14,42	14,44	14,46	14,47	14,47	14,46	14,44	14,42	14,39	14,34
3,2	13,98	14,01	14,04	14,05	14,06	14,06	14,05	14,03	14,01	13,98	13,93
3,4	13,59	13,62	13,65	13,66	13,67	13,67	13,66	13,64	13,62	13,59	13,54
3,5	13,41	13,44	13,46	13,48	13,48	13,48	13,47	13,46	13,43	13,40	13,35
3,6	13,22	13,25	13,28	13,29	13,30	13,30	13,29	13,27	13,25	13,22	13,17
3,8	12,87	12,90	12,93	12,94	12,95	12,95	12,94	12,92	12,89	12,86	12,82
4,0	12,53	12,56	12,59	12,60	12,61	12,61	12,60	12,58	12,56	12,53	12,48
4,2	12,21	12,24	12,27	12,28	12,29	12,29	12,28	12,26	12,23	12,20	12,15
4,4	11,90	11,94	11,96	11,97	11,98	11,98	11,97	11,95	11,93	11,89	11,85
4,5	11,76	11,79	11,82	11,83	11,84	11,84	11,83	11,81	11,78	11,75	11,70
4,6	11,61	11,64	11,67	11,68	11,69	11,69	11,68	11,66	11,63	11,60	11,55
4,8	11,33	11,36	11,39	11,40	11,41	11,41	11,40	11,38	11,35	11,32	11,27
5,0	11,06	11,09	11,12	11,13	11,14	11,14	11,13	11,11	11,08	11,05	11,00

плексов при помощи полученных из (12) значений h . Для сравнения в табл. 3 приведены значения молярной изотермической сжимаемости гидратных образований при различных температурах и концентрациях.

Действительно, используя полученные из адиабатических данных числа гидратации, путем подстановки их в соотношение (1) можно было бы определить температурную зависимость молярного объема сольватных комплексов V_h , которая используется для вычисления их теплового расширения. Тепловое расширение сольватных комплексов являлось единственной неизвестной величиной в уравнении (9), позволяющем вычислять молярную изотермическую сжи-

Т а б л и ц а 2

Концентрационная зависимость числа гидратации, молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов, коэффициента линейной корреляции для уравнения $Y_{k,S} = f(\beta_1 V_1^*)$,
а также среднее число сольватации, полученное из данных по изотермической сжимаемости в интервале температур 273,15—323,15 К

m , моль/кг	h_S	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, м ³ /(Па·моль)	$R_{\text{кор}}$	h_T	m , моль/кг	h_S	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, м ³ /(Па·моль)	$R_{\text{кор}}$	h_T
0,1	24,42	15,119	-0,99975	24,42	2,4	15,80	9,246	-0,99941	15,80
0,2	23,80	14,686	-0,99980	23,80	2,5	15,57	9,086	-0,99937	15,55
0,3	23,24	14,297	-0,99984	23,24	2,6	15,32	8,930	-0,99933	15,31
0,4	22,72	13,936	-0,99986	22,72	2,8	14,87	8,632	-0,99926	14,86
0,5	22,23	13,598	-0,99987	22,23	3,0	14,43	8,351	-0,99918	14,43
0,6	21,77	13,277	-0,99988	21,77	3,2	14,02	8,084	-0,99910	14,02
0,7	21,32	12,972	-0,99988	21,32	3,4	13,64	7,832	-0,99903	13,63
0,8	20,90	12,680	-0,99987	20,90	3,5	13,45	7,712	-0,99899	13,44
0,9	20,49	12,402	-0,99986	20,49	3,6	13,26	7,594	-0,99895	13,26
1,0	20,10	12,134	-0,99984	20,10	3,8	12,91	7,367	-0,99888	12,91
1,2	19,36	11,630	-0,99980	19,36	4,0	12,57	7,152	-0,99881	12,57
1,4	18,67	11,162	-0,99975	18,66	4,2	12,25	6,948	-0,99874	12,25
1,5	18,34	10,940	-0,99972	18,33	4,4	11,95	6,753	-0,99868	11,94
1,6	18,02	10,726	-0,99969	18,02	4,5	11,80	6,659	-0,99865	11,79
1,8	17,42	10,3197	-0,99963	17,41	4,6	11,65	6,567	-0,99861	11,65
2,0	16,84	9,939	-0,99956	16,84	4,8	11,37	6,391	-0,99855	11,36
2,2	16,31	9,582	-0,99948	16,30	5,0	11,10	6,222	-0,99850	11,09

маемость сольватных комплексов. Подстановка же ее в уравнение (3) дает нам значения величин h_T , приведенные в табл. 1.

Можно видеть, что разброс значений h_T (см. табл. 1) не превышает 0,5 %, поэтому целесообразно считать, что величина h_T не зависит от температуры, и заменить ее средним значением, которое приведено в табл. 2. Видно, что среднее значение величины h_T практически не отличается от значений чисел гидратации h_S , найденных по данным адиабатической сжимаемости раствора, что подтверждает справедливость выбора в качестве основного уравнения для их определения соотношения (12).

Как видно из полученных результатов, значения величин h_S и $\beta_h V_h$ монотонно убывают с ростом концентрации электролита. Аналогичное поведение демонстрируют и величины h_T и $\beta_{T,h} V_h$. Такое поведение указанных величин, по-видимому, связано с перекрыванием гидратных сфер ионов при увеличении концентрации соли. Зависимость числа гидратации от концентрации растворенного вещества описывается зависимостью, близкой к экспоненциальной:

$$h = h_0 \exp(-kx_2), \quad (15)$$

где h_0 — число гидратации при бесконечном разбавлении; k — константа, определяющая зависимость числа гидратации от концентрации электролита. Для растворов хлорида натрия в исследованном температурном диапазоне были получены значения $h_0 = 23,98$, $k = 9,65$ в случае использования адиабатической сжимаемости и $h_0 = 23,979$, $k = 9,652$ в случае изотермической сжимаемости. Как видно из экспериментальных показателей зависимости логарифма числа гидратации от мольной доли растворенного вещества, выбор экспоненциальной функции для описания концентрационной зависимости числа гидратации был вполне обоснован: $R_{\text{кор}} = -0,999$.

Величина молярной адиабатической сжимаемости сольватных комплексов $\beta_h V_h$, согласно используемой модели, представляет собой сумму величин молярной адиабатической сжимае-

Концентрационная зависимость молярной изотермической сжимаемости гидратных комплексов

m , моль/кг	$\beta_{T,h}V_h \cdot 10^{14}$, м ³ /(Па·моль)										
	0 °С	5 °С	10 °С	15 °С	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С	40 °С	45 °С	50 °С
0,1											
0,2	15,063	15,163	15,258	15,348	15,435	15,518	15,601	15,683	15,765	15,849	15,935
0,3	14,656	14,750	14,839	14,924	15,006	15,085	15,164	15,242	15,321	15,402	15,486
0,4	14,290	14,379	14,463	14,544	14,622	14,697	14,772	14,847	14,923	15,001	15,082
0,5	13,951	14,035	14,115	14,192	14,266	14,338	14,410	14,482	14,555	14,630	14,709
0,6	13,632	13,712	13,788	13,861	13,932	14,001	14,070	14,139	14,209	14,282	14,358
0,7	13,329	13,407	13,486	13,567	13,650	13,737	13,829	13,925	14,028	14,138	14,255
0,8	13,040	13,113	13,182	13,248	13,313	13,377	13,440	13,504	13,570	13,637	13,709
0,9	12,764	12,833	12,899	12,963	13,025	13,089	13,147	13,208	13,272	13,337	13,406
1,0	12,499	12,565	12,629	12,689	12,749	12,807	12,866	12,925	12,986	13,050	13,117
1,2	12,244	12,308	12,368	12,427	12,484	12,540	12,596	12,653	12,712	12,774	12,839
1,4	11,764	11,822	11,877	11,931	11,983	12,035	12,087	12,141	12,196	12,254	12,315
1,5	11,316	11,369	11,420	11,469	11,518	11,566	11,615	11,665	11,716	11,771	11,828
1,6	11,104	11,155	11,203	11,251	11,297	11,343	11,390	11,439	11,489	11,542	11,598
1,8	10,898	10,947	10,994	11,039	11,084	11,128	11,174	11,221	11,269	11,321	11,375
2,0	10,507	10,551	10,594	10,636	10,678	10,719	10,762	10,805	10,851	10,900	10,952
2,2	10,139	1,018	10,220	10,258	10,297	10,335	10,375	10,416	10,460	10,506	10,555
2,4	9,793	9,830	9,867	9,903	9,938	9,975	10,012	10,051	10,092	10,136	10,183
2,5	9,467	9,501	9,535	9,568	9,601	9,635	9,670	9,707	9,746	9,787	9,832
2,6	9,311	9,344	9,376	9,407	9,440	9,472	9,506	9,542	9,580	9,621	9,665
2,8	9,159	9,190	9,221	9,252	9,283	9,314	9,348	9,382	9,419	9,459	9,502
3,0	8,867	8,896	8,924	8,953	8,982	9,012	9,043	9,076	9,112	9,150	9,191
3,2	8,591	8,617	8,644	8,670	8,697	8,725	8,755	8,787	8,820	8,857	8,897
3,4	8,329	8,353	8,377	8,402	8,428	8,454	8,482	8,512	8,545	8,580	8,618
3,5	8,080	8,102	8,125	8,148	8,172	8,197	8,224	8,253	8,284	8,318	8,354
3,6	7,960	7,982	8,003	8,025	8,049	8,073	8,099	8,128	8,158	8,192	8,228
3,8	7,844	7,864	7,885	7,906	7,929	7,953	7,978	8,006	8,036	8,069	8,104
4,0	7,618	7,637	7,656	7,676	7,698	7,720	7,745	7,772	7,801	7,832	7,867
4,2	7,404	7,421	7,439	7,458	7,478	7,500	7,523	7,549	7,577	7,608	7,641
4,4	7,199	7,215	7,231	7,249	7,268	7,289	7,312	7,337	7,364	7,394	7,427
4,5	7,003	7,018	7,033	7,050	7,068	7,088	7,110	7,135	7,161	7,190	7,222
4,6	6,909	6,923	6,938	6,954	6,972	6,992	7,013	7,037	7,063	7,092	7,124
4,8	6,817	6,830	6,844	6,860	6,878	6,897	6,918	6,942	6,968	6,996	7,028
5,0	6,638	6,650	6,664	6,679	6,696	6,714	6,735	6,758	6,783	6,811	6,842

мости стехиометрической смеси ионов электролита без гидратных оболочек ($\beta_{2h}V_{2h}$) и воды в гидратных сферах ($\beta_{1h}V_{1h}$):

$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \beta_{1h} V_{1h}. \quad (16)$$

Аналогичное выражение, в котором введены обозначения: $\beta_{T,2h}V_{2h}$ — молярная изотермическая сжимаемость стехиометрической смеси ионов и $\beta_{1h}V_{1h}$ — молярная изотермическая сжимаемость воды в гидратных сферах ионов, можно записать для изотермической сжимаемости сольватных комплексов:

$$\beta_{T,h}V_h = \beta_{T,2h}V_{2h} + h\beta_{T,1h}V_{1h}. \quad (17)$$

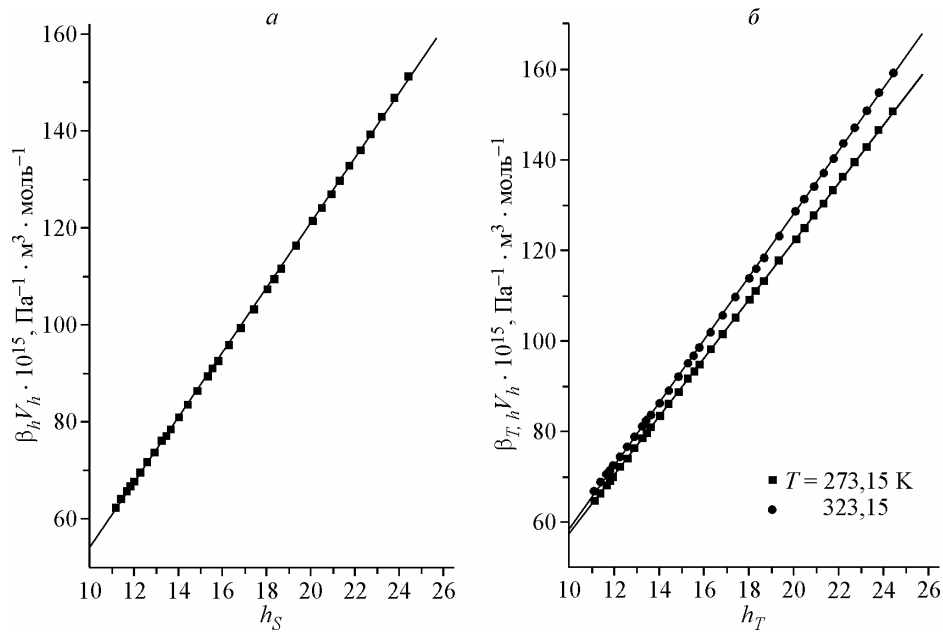


Рис. 3. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости от числа гидратации, определенной по адиабатическим (а) и изотермическим (б) данным

Молярную адиабатическую сжимаемость стехиометрической смеси ионов без гидратных оболочек $\beta_{2h}V_{2h}$ и адиабатическую сжимаемость воды в гидратных сферах $\beta_{1h}V_{1h}$ определяли с помощью соотношения (16). Из обработки данных эксперимента следует, что величины $\beta_{2h}V_{2h}$ и $\beta_{1h}V_{1h}$ не зависят от концентрации, а все изменения адиабатической сжимаемости гидратных комплексов с ростом концентрации растворенного вещества определяются концентрационной зависимостью чисел гидратации. Рисунок 3, а демонстрирует линейную зависимость функции $\beta_h V_h$ от числа гидратации h с коэффициентом линейной корреляции $R_{\text{кор}} \geq 0,9997$, что подтверждает наше положение о независимости величин $\beta_{2h}V_{2h}$ и $\beta_{1h}V_{1h}$ от концентрации. Подобная картина наблюдается и в случае линейности молярной изотермической сжимаемости гидратных комплексов (см. рис. 3, б). Отличие состоит лишь в том, что адиабатическая сжимаемость сольватных образований не зависит от температуры (и на рис. 3, а приведена одна общая прямая), а изотермическая сжимаемость сольватных комплексов является функцией температуры (и на рис. 3, б приведены 9 прямых, соответствующих девяти исследованным температурам).

Так как мольный объем определяется выражением

$$\varphi_V = \frac{V_m - x_1 V_1^*}{x_1}, \quad (18)$$

то, подставив выражение (1) в соотношение (18), получим уравнение для определения мольного объема гидратного комплекса:

$$\varphi_V = -hV_1^* + V_h. \quad (19)$$

Поскольку мольный объем гидратных образований представляет собой сумму объемов стехиометрической смеси ионов V_{2h} и мольного объема воды в гидратной сфере V_{1h} , умноженного на число сольватации,

$$V_h = V_{2h} + hV_{1h}, \quad (20)$$

то подстановка соотношения (20) в выражение (19) позволяет записать кажущийся объем растворенного вещества в виде

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

где величина $(V_1^* - V_{1h})$ определяет объемное сжатие воды в гидратной сфере.

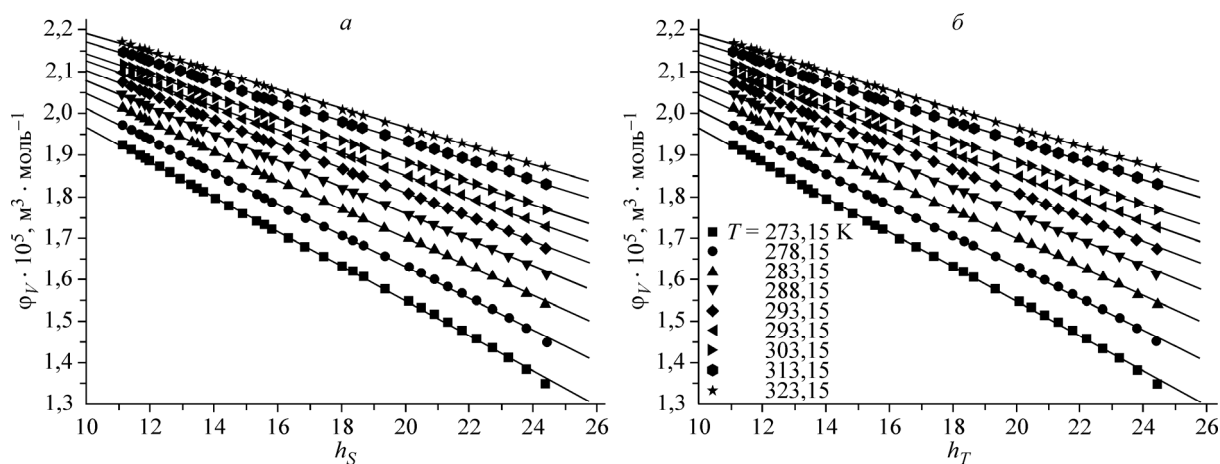


Рис. 4. Зависимость кажущегося мольного объема, полученного по адиабатическим данным (а) и изотермическим результатам (б) от числа гидратации

Изотермы кажущегося мольного объема $\varphi_V = f(h_S)$, представленные на рис. 4, а, соответствуют уравнению (21), в котором величина $(V_1^* - V_{1h})$ характеризует изменение объемного сжатия воды в гидратной сфере; V_{2h} — мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратного окружения, а символ V_{1h} характеризует мольный объем воды в гидратной оболочке. Как видно из рис. 4, а, кажущийся мольный объем линейно зависит от величины h_S ($R_{\text{кор}} \geq 0,999$). На основании этого факта можно сделать вывод о том, что величины V_{2h} и V_{1h} не зависят от концентрации электролита, а концентрационная зависимость кажущегося мольного объема определяется изменением числа гидратации при изменении концентрации соли. С ростом температуры наблюдается увеличение мольного объема гидратной воды V_{1h} . Это объясняется более существенной температурной зависимостью величины V_{1h} по сравнению с температурной зависимостью мольного объема свободного растворителя V_1^* . Аналогичные выводы можно сделать и при исследовании зависимости $\varphi_V = f(h_T)$, представленной на рис. 4, б. Можно видеть, что и в этом случае кажущийся мольный объем растворенного вещества линейно зависит от величины h_T с высоким коэффициентом корреляции ($R_{\text{кор}} \geq 0,999$). Это свидетельствует о том, что и при использовании величины h_T мольные объемы V_{2h} и V_{1h} не зависят от концентрации электролита, концентрационная зависимость кажущегося мольного объема определяется изменением числа гидратации при изменении концентрации соли, а значение величины V_{1h} , с ростом температуры возрастает сильнее, чем величина мольного объема чистой воды.

Совместное использование уравнений (17) и (21) позволяет вычислять такие количественные параметры сольватации как сжимаемость β_{1h} и мольный объем растворителя в гидратных сферах V_{1h} . Температурная зависимость величин V_{1h} , и β_{1h} представлена на рис. 5, а и б, а ее численные данные приведены в табл. 4. Важно отметить, что мольный объем V_{1h} и коэффициент адиабатической сжимаемости β_{1h} воды в гидратных сферах линейно зависят от температуры в интервале 273,15—323,15 К, в то время как коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_{T,1h}$ нелинейно зависит от температуры. Это еще раз подтверждает правильность выбора уравнения (12) в качестве основного для определения чисел сольватации.

Представляло интерес провести сопоставление температурной зависимости мольного объема воды в гидратной оболочке и мольного объема чистой воды при различных давлениях. Проведенное сравнение показало, что для мольного объема воды в гидратной сфере наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры, чем для чистой воды (рис. 6). Такой результат свидетельствует о том, что "электрострикционное сжатие воды" оказывает более сильное воздействие на ее структуру, чем простое увеличение давления. Можно предполагать, что причина этого явления может быть связана с уменьшением диэлектрической проницаемо-

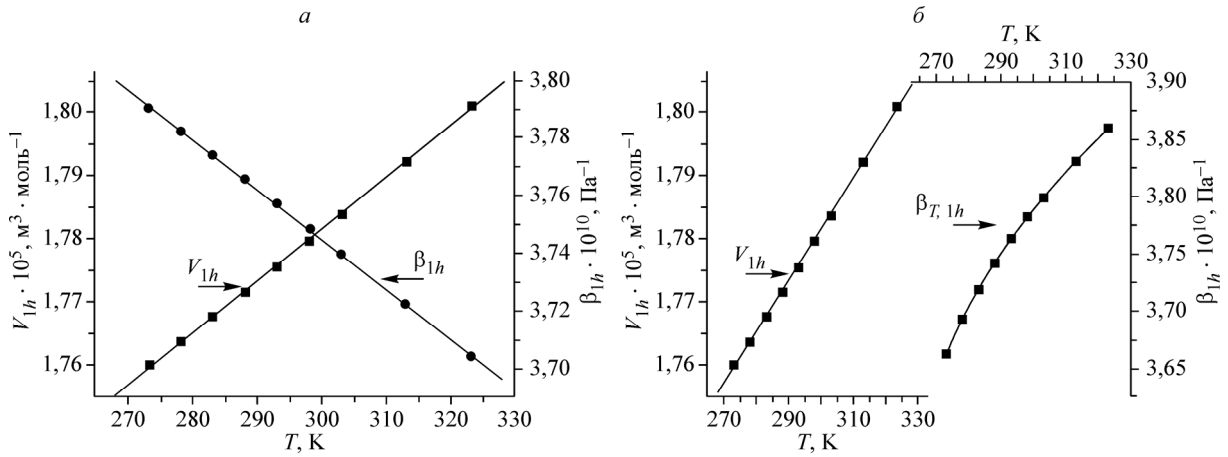


Рис. 5. Температурная зависимость мольного объема и сжимаемости воды в гидратной сфере, вычисленная по адиабатической (а) и изотермической (б) сжимаемости в водных растворах NaCl

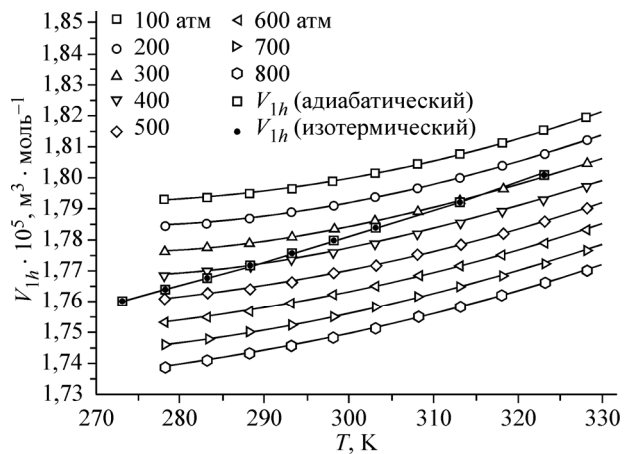
Т а б л и ц а 4

Объемное сжатие ($V_1^* - V_{1h}$) и свойства воды в гидратных комплексах V_{1h} , β_{1h} , $\beta_{T,1h}$, полученные из данных по адиабатической и изотермической сжимаемости растворов хлорида натрия при различных температурах

По данным адиабатической сжимаемости			По данным изотермической сжимаемости				
T, K	$10^7(V_1^* - V_{1h})$, м ³ · моль ⁻¹	$10^5 \cdot V_{1h}$, м ³ · моль ⁻¹	$10^{10} \cdot \beta_{1h}$, Па ⁻¹	T, K	$10^7(V_1^* - V_{1h})$, м ³ · моль ⁻¹	$10^5 \cdot V_{1h}$, м ³ · моль ⁻¹	$10^{10} \cdot \beta_{1h}$, Па ⁻¹
273,15	4,184	1,760	3,790	273,15	4,184	1,760	3,663
278,15	3,792	1,764	3,782	278,15	3,792	1,764	3,693
283,15	3,457	1,768	3,774	283,15	3,456	1,768	3,719
288,15	3,172	1,771	3,766	288,15	3,171	1,771	3,742
293,15	2,933	1,775	3,757	293,15	2,932	1,775	3,763
298,15	2,735	1,780	3,749	298,15	2,735	1,780	3,782
303,15	2,576	1,784	3,740	303,15	2,576	1,784	3,799
313,15	2,357	1,792	3,722	313,15	2,356	1,792	3,831
323,15	2,248	1,801	3,704	323,15	2,248	1,801	3,860

сти воды в непосредственной близости к ионам. Как видно из рис. 6, изменение среднего давления при температуре 298,15 К в гидратных сферах ионов хлорида натрия по сравнению с чистой водой составляет величину 360 атм. При этом следует отметить, что использование значений V_{1h} , полученных по адиабатическим данным и изотермическим результатам, привело к одинаковому значению давления в гидратных сферах ионов, что может свидетельствовать о правильности проведенных расчетов.

Рис. 6. Температурная зависимость мольного объема воды в гидратной сфере, вычисленной по адиабатической и изотермической сжимаемости, и воды при разных давлениях



Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: 1) значения параметров сольватации, полученных из данных по молярной адиабатической и изотермической сжимаемости, вполне могут быть согласованы друг с другом; 2) в качестве основного уравнения для определения числа сольватации должно использоваться соотношение $h = -\frac{dY_{k,S}}{d(\beta_1 V_1^*)}$, а не $h = -\frac{d\phi_{k,T}}{d(\beta_T^* V_1^*)}$; 3) молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов не является функцией температуры, а молярная изотермическая сжимаемость сольватных комплексов зависит от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohtaki H.* // *Monath. Chem.* – 2001. – **132**. – P. 1237 – 1253.
2. *Max J.-J.* // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **115**. – P. 2664 – 2675.
3. *Max J.-J.* // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **115**. – P. 2664 – 2675.
4. *Max J.-J.* // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **126**. – P. 484 – 507.
5. *Botti A., Bruni F., Imberti S., Ricci M.A.* // *J. Chem. Phys.* – 2004. – **121**, N 16. – P. 7840 – 7848.
6. *D'Angelo P., Persson I.* // *Inorg. Chem.* – 2004. – **43**, N 11. – P. 3543 – 3549.
7. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 2008. – **51**, № 5. – С. 3 – 11.
8. *Afanasiev V.N., Ustinov A.N.* // *J. Solut. Chem.* – 2007. – **36**, N 7. – P. 853 – 868.
9. *Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – **113**, N 1. – P. 212 – 223.
10. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 5. – С. 912 – 919.
11. *Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J.* // *J. Solut. Chem.* – 1986. – **15**, N 12. – P. 989 – 1002.
12. *Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P.* // *J. Solut. Chem.* – 1987. – **16**, N 2. – P. 269 – 283.
13. *Colin E., Clarke W., Glew D.N.* // *Phys. Chem. Ref. Data.* – 1985. – **89**, N 2. – P. 489 – 610.