

УДК 544.3:544.355-128

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА И ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА
ХЛОРИДА И НИТРАТА АММОНИЯ В РАСТВОРЕ.
СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ****В.П. Королёв**

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

Статья поступила 20 февраля 2013 г.

Кажущиеся объемы солей в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ (298 К) и $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ (273, 298 и 323 К) воспроизведены с погрешностью 0,03—0,01 см³/моль уравнением $\phi = \phi^0 + Aw_2^{0,5} + Bw_2$, где w_2 — содержание соли (весовые доли). Показано, что критически важным (для определения гидратного числа) структурным параметрам: собственному объему электролита и объему воды в гидратных оболочках ионов, соответствуют предельные (при $w_2 = 1$) парциальные характеристики компонентов. Гидратные числа в бесконечно разбавленном растворе равны 6,9 для NH_4Cl при 298 К, 9,1, 6,7 и 6,4 для NH_4NO_3 при 273, 298 и 323 К. Объем воды в гидратных оболочках ионов уменьшается в ряду NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ . С ростом концентрации солей гидратные числа уменьшаются. Показано, что в рамках более простой ($\phi = \phi^0 + aw_2^{0,5}$) модели гидратные числа не зависят от температуры.

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

Соли аммония играют особую роль в химии растворов. Так, на основе равенства характеристик ионов NH_4^+ и Cl^- получены стандартные парциальные объемы* [1] и теплоемкости [2] отдельных ионов в водном растворе. Химический сдвиг протонов воды в растворах солей был отнесен к отдельному иону из условия $\delta^0(\text{NH}_4^+) = 0$ [3]. Согласно классификации [4] ион аммония является слабым разрушителем структуры воды, однако из данных [5] можно сделать вывод, что он скорее ее стабилизирует. Что касается ионов Cl^- и NO_3^- , то, по классификации [4], оба аниона разрушают сетку Н-связей в воде примерно в одинаковой степени.

Хлорид и нитрат аммония имеют важное значение для химии атмосферы [6, 7]. Растворимость этих солей в воде при 298 К равна 28,4 % (7,4*m*) и 68,2 % (26,8*m*) соответственно, где *m* — моляльность. В то же время концентрация NH_4Cl в мелких каплях аэрозоля может достигать 60 % (28*m*) [7]. Нитрат аммония в аналогичных условиях может существовать практически как безводный расплав [7].

Настоящая работа посвящена исследованию гидратации хлорида и нитрата аммония в системах вода (1)—соль (2). Будут определены структурно-значимые характеристики: молярный объем воды в гидратных сферах ионов и гидратные числа. Для этого мы воспользуемся объемными свойствами растворов, которые содержат необходимую структурную информацию. Рас-

смотрим как ее можно извлечь. Запишем выражение для объема раствора, содержащего m молей растворенного вещества (в нашем случае соли) и 1 кг воды:

$$V = mV_{\text{in}} + mnV_{\text{h}} + (55,508 - mn)V_1, \quad (1)$$

где V_{in} (intrinsic), V_{h} и V_1 — молярные объемы соли, воды в гидратных оболочках ионов и свободной (несвязанной) воды соответственно, имеющей структуру чистого растворителя; n — гидратное число.

Исходя их кажущегося молярного объема ϕ растворенного вещества, можно записать

$$V = 55,508V_1 + m\phi. \quad (2)$$

Из (1) и (2) получаем выражение для гидратного числа (см. [8—14])

$$n = (\phi - V_{\text{in}})/\Delta V_{\text{h}}, \quad (3)$$

где $\Delta V_{\text{h}} = V_{\text{h}} - V_1$ — изменение объема воды за счет ее сжатия в электрическом поле ионов ($\Delta V_{\text{h}} < 0$, $V_{\text{h}} < V_1$). Для расчета гидратного числа по соотношению (3) нужно знать величины V_{in} и V_{h}^* . В настоящем исследовании мы предлагаем новые способы их нахождения.

Возьмем достаточно концентрированный раствор соли, в котором вся вода включена в гидратные оболочки ионов, т.е. свободная (не связанная с ионами) вода отсутствует. Нами будет изучен весь интервал составов. Для некоторого объема раствора, содержащего весовые доли соли w_2 и воды w_1 ($w_1 + w_2 = 1$) можно записать

$$V = (w_2/M_2)V_{\text{in}} + (w_1/M_1)V_{\text{h}}. \quad (4)$$

где M — молярная масса. Из определения кажущегося молярного объема следует выражение

$$V = (w_1/M_1)V_1 + (w_2/M_2)\phi; \quad (5)$$

из (4) и (5) получаем

$$\phi = V_{\text{in}} + (M_2/M_1)(w_1/w_2)\Delta V_{\text{h}}. \quad (6)$$

Из (6) видно, что $V_{\text{in}} = \phi$ при $w_2 = 1$ ($w_1 = 0$), а ΔV_{h} является наклоном.

Выясним, как соотносится величина ΔV_{h} с такой характеристикой раствора, как изменение парциального объема воды $\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1$. Для нахождения этой взаимосвязи необходимо иметь уравнение зависимости $\phi(w)$. В работе [16] показано, что кажущийся объем соли в водном растворе с высокой точностью воспроизводится (расширенным) уравнением Мэссона. Запишем это уравнение для шкалы весовых долей

$$\phi = \phi^0 + Aw_2^{0,5} + Bw_2. \quad (7)$$

Величину $\Delta \bar{V}_1$ в шкале весовых долей находим из соотношения

$$\Delta \bar{V}_1 = -(M_1/M_2)w_2^2(\partial\phi/\partial w_2). \quad (8)$$

Из (6), (7) и (7), (8) получаем:

$$\Delta V_{\text{h}} = -(M_1/M_2)(Aw_2 + B(w_2 + w_2^{1,5}))/((1 + w_2^{0,5})), \quad (9)$$

$$\Delta \bar{V}_1 = -(M_1/M_2)(0,5Aw_2^{1,5} + Bw_2^2). \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует, что при $w_2 = 1$ ($w_1 = 0$)

$$\Delta V_{\text{h}} = \Delta \bar{V}_1^0 = -(M_1/M_2)(0,5A + B), \quad (11)$$

где $\Delta \bar{V}_1^0 = \bar{V}_1^0 - V_1$, а \bar{V}_1^0 соответствует предельному парциальному объему воды в гипотетическом расплаве соли. Таким образом ΔV_{h} ($=\Delta \bar{V}_1^0$) равно изменению объема при растворении моля воды в гипотетическом расплаве соли с образованием бесконечно разбавленного (по воде) раствора.

* В работах [11, 14] решают обратную задачу: из данных об адиабатической сжимаемости рассчитывают гидратные числа и далее находят молярный объем воды в гидратных оболочках ионов. Способы нахождения V_{in} даны в недавней работе Маркуса [15].

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнений (3), (6), (7) и (11)

T, K	$\phi^0 = \bar{V}_2^0$	A	B	s	w_2	V_{in}	ΔV_h	\bar{V}_1^0	n^0
Система H_2O-NH_4Cl									
298,15	35,86	7,38	-0,92	0,02	0÷0,7	42,32	-0,93	17,14	6,9
Система $H_2O-NH_4NO_3$									
273,15	42,65	9,54	-0,30	0,03	0,01÷1	51,89	-1,01	17,01	9,1
298,15	47,44	3,38	1,60	0,02	0,01÷1	52,42	-0,74	17,33	6,7
323,15	49,38	2,20	1,37	0,01	0,01÷1	52,95	-0,56	17,67	6,4

Примечание. s — стандартное отклонение. $V_{in} = \phi(w^2 = 1) = \phi^0 + A + B + V_2$; $\Delta V_h = \Delta \bar{V}_1^0$; $\bar{V}_1^0 = V_h$; $n = n^0$ при $\phi = \phi^0$. Объемы даны в $см^3/моль$.

Применим вышеизложенный подход к системам вода—хлорид аммония и вода—нитрат аммония. Необходимые данные о кажущихся объемах солей при различных составах взяты из работы [7]. Результаты расчетов даны в табл. 1, а также показаны на рис. 1 для водного хлорида аммония.

Величина $V_{in} = 42,32 \text{ см}^3/моль$, полученная нами для NH_4Cl , согласуется со значением $40,4 \text{ см}^3/моль$ [8]. В случае NH_4NO_3 $V_{in} = 52,42 \text{ см}^3/моль$ почти точно совпадает с величиной $52,6 \text{ см}^3/моль$ [15]. Эти значения заметно выше, чем объемы NH_4Cl ($35,2 \text{ см}^3/моль$) и NH_4NO_3 ($46,3 \text{ см}^3/моль$) в кристаллическом состоянии [7].

Выше было найдено, что $\Delta V_h = \Delta \bar{V}_1^0$ при $w_2 = 1$. На рис. 2 показаны $\Delta \bar{V}_1$ для всего интервала составов обсуждаемых нами систем. Видно, что в этом случае действительно имеет место максимальное сжатие воды. Рис. 2 представляет также интерес, если рассматривать $\Delta \bar{V}_1$ как структурно-чувствительную характеристику. Автор [17] связывает уменьшение парциального объема воды при добавлении электролита с эффектом разрушения структуры воды. С этой точки зрения указанный эффект ослабляется при переходе от хлорида к нитрату аммония и при повышении температуры.

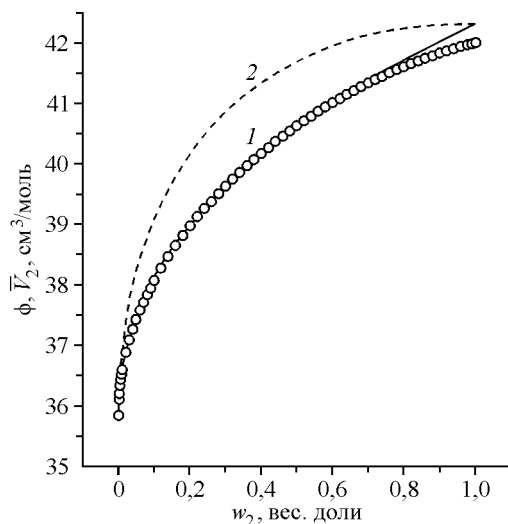


Рис. 1. Кажущийся (1) и парциальный (2) объемы соли в системе вода—хлорид аммония при 298 К. Символы — данные [7], сплошная линия — уравнение (7) для интервала составов 0÷0,7 вес. долей

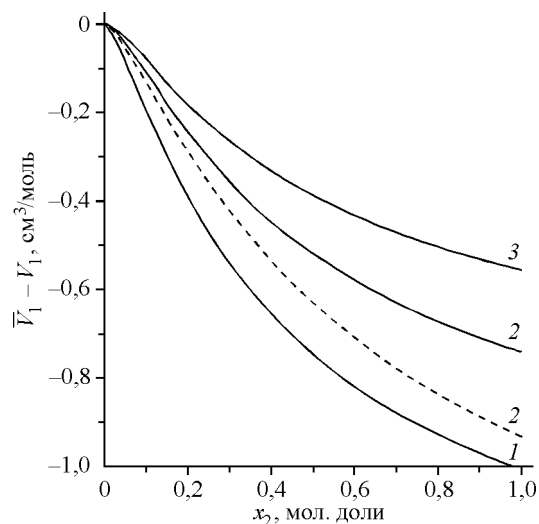


Рис. 2. Величины $\Delta \bar{V}_1$ в системах вода—хлорид аммония (прерывистая линия) и вода—нитрат аммония (сплошные линии) при 273,15 (1), 298,15 (2) и 323,15 К (3)

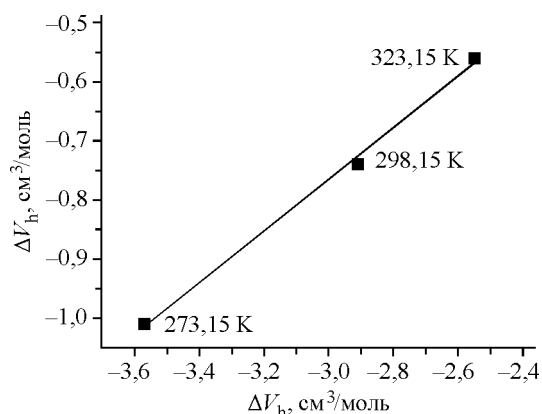


Рис. 3. Величины ΔV_h , полученные в настоящем исследовании (ось ординат) и в работе [12] (ось абсцисс), при различных температурах. Линия — уравнение (12)

Значения ΔV_h были недавно рассчитаны для 273—373 К [12]. Наши данные для NH_4NO_3 при трех значениях температуры (см. табл. 1) находятся в линейной зависимости от данных [12] (рис. 3):

$$\Delta V_h = 0,546 + 0,437\Delta V_h [12], \quad s = 0,02 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (12)$$

Рассчитанная по уравнению (12) величина сжатия воды в гидратных оболочках ионов нитрата аммония составит $-0,48$ и $-0,42 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 348 и 373 К.

Наши значения ΔV_h значительно меньше (по абсолютной величине), чем полученные в [12]. Однако следует отметить, что по данным [11] величина сжатия воды для водного KCl ($-0,27 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 298 К) составляет менее 1/3 от нашей величины для NH_4Cl (см. табл. 1). Более того, в [14] теми же авторами получено для соли с сильно гидратированным катионом MgCl_2 $\Delta V_h = -0,45 \text{ см}^3/\text{моль}$, что составляет половину от величины ΔV_h для NH_4Cl ($-0,93 \text{ см}^3/\text{моль}$). В этой связи следует также указать на результаты исследования [18]. Авторы [18] получили, что для однозарядных катионов щелочных металлов (кроме Li^+) плотность воды в гидратных оболочках ρ_h равна ρ_1 , что означает $\Delta V_h = 0$ (!).

Интересно также сопоставить наши величины предельного парциального объема воды \bar{V}_1^0 (см. табл. 1) с аналогичными величинами для органических молекулярных жидкостей. Наиболее близкие значения \bar{V}_1^0 имеют место в таких растворителях, как этиленгликоль [19], 1,4-диоксан и ацетонитрил [20]. Так, \bar{V}_1^0 составляет в этиленгликоле 17,05, 17,27 и 17,42 $\text{см}^3/\text{моль}$ при 278, 298 и 318 К [19], в 1,4-диоксане — 17,03, 17,11 и 17,26 $\text{см}^3/\text{моль}$ при 288, 298 и 318 К [20] и в ацетонитриле — 17,06, 17,33 и 17,65 $\text{см}^3/\text{моль}$ при 283, 298 и 318 К [20].

Наши значения гидратных чисел для состояния солей в бесконечно разбавленном растворе (см. табл. 1) можно назвать умеренными. Для сравнения, в случае KCl гидратное число равно 21 ± 1 и не зависит от температуры [11]. В [12] получено, что n^0 KCl растет с повышением температуры (2,61, 3,38 и 4,45 при 273, 298 и 323 К). Наша зависимость $n^0(T)$ согласуется с [9].

Для получения характеристик отдельных ионов было принято $V_{in}(\text{Cl}^-) = 25,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ [8], $\bar{V}^0(\text{Cl}^-) = 22,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ [13]. Примем также, что ион аммония образует водородные связи с четырьмя молекулами воды $n^0(\text{NH}_4^+) = 4$. Параметры ионов и гидратных комплексов даны в табл. 2. Отметим, что сжатие воды в гидратных оболочках ионов увеличивается в ряду NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ . В этом же ряду уменьшается радиус иона. Полученное нами значение $n^0(\text{Cl}^-) = 2,9$ можно сравнить с данными других авторов: 2,0 [9] и 1,36 [12].

Т а б л и ц а 2

Параметры ионов и гидратных комплексов при 298 К

Ион	r	V_{in}	\bar{V}^0	n^0	ΔV_h
Cl^-	0,181	25,30*	22,90**	2,9	-0,83
NH_4^+	0,168	17,02	12,96	4	-1,01
NO_3^-	0,200	35,40	34,48	2,7	-0,34

* Данные [8].

** Данные [13].

Радиусы ионов (r , нм) из работы [21].

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные по уравнению (3) гидратные числа солей в воде и растворах различной моляльности

m	0	0,5	1	2	3	5	7	10	28
Водный раствор NH_4Cl									
298,15 К	6,9	5,7	5,2	4,6	4,1	3,5	3,1	2,6	1,4
Водный раствор NH_4NO_3									
273,15 К	9,1	7,3	6,6	5,7	5,0	4,2	3,6	3,0	1,5
298,15 К	6,7	5,8	5,3	4,7	4,3	3,7	3,2	2,7	1,4
323,15 К	6,4	5,5	5,1	4,6	4,2	3,6	3,1	2,7	1,4

Примечание. Необходимые для расчета по уравнению (3) параметры приведены в табл. 1.

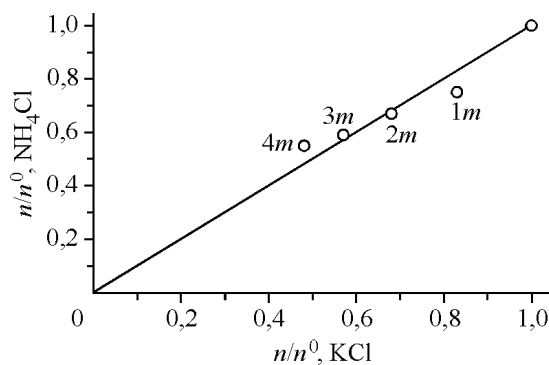


Рис. 4. Приведенные гидратные числа хлоридов аммония и калия в водных растворах солей при 298,15 К.

Гидратное число n^0 KCl равно 21 [11]

Рассмотрим растворы конечной концентрации. Рассчитанные по уравнению (3) с учетом (7) гидратные числа солей приведены в табл. 3. Числа уменьшаются с ростом концентрации. Зависимость гидратного числа от температуры более выражена для разбавленных растворов и при переходе I (298 → 273 К), чем при переходе II (323 → 298 К). Даже в случае 10*m* раствора NH_4NO_3 переходу I соответствует некоторый рост n , тогда как переход II уже не влияет на гидратное число при такой концентрации*.

Сравним наши данные для NH_4Cl с данными [11] для KCl. Для сравнения удобно использовать приведенные значения гидратных чисел n/n^0 (рис. 4). Видно, что имеет место примерно одинаковое изменение приведенных характеристик с концентрацией для обеих солей.

Имея дело с кажущимся объемом ϕ при выводе (3), мы вынуждены использовать объем V_1 чистого растворителя, даже если растворителя с такой характеристикой и, соответственно, структурой нет в растворе с конечной концентрацией соли. Возможно, решение задачи будет физически более обоснованным, если исходить из парциальных характеристик. Запишем равенство

$$x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 = (x_1 - nx_2) \bar{V}_1 + nx_2 \bar{V}_1^0 + x_2 V_2 \quad (13)$$

и получаем**

$$N = (\bar{V}_2 - V_2) / (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_1), \quad (14)$$

$$n^0 = (\bar{V}_2^0 - V_2) / (\bar{V}_1^0 - V_1) = \Delta \bar{V}_2^0 / \Delta \bar{V}_1^0, \quad (15)$$

где $V_2 = V_{\text{in}} = \bar{V}_2(x_2 = 1)$, $\bar{V}_1^0 = V_h = \bar{V}(x_2 = 1)$, $\bar{V}_2^0 = \phi^0$, $\Delta \bar{V}_1^0 = \Delta V_h$.

Очевидно, что при $\phi = \phi^0 = \bar{V}_2^0$ уравнение (3) эквивалентно (15). Рассчитанные по уравнению (14) значения гидратных чисел солей приведены в табл. 4. Эти величины меньше, чем указанные в табл. 3. В уравнении (3) знаменатель не зависит от концентрации, следовательно, уменьшение n обусловлено увеличением ϕ в числителе (см. рис. 1). В (14) и числитель, и знаменатель с ростом концентрации уменьшаются по абсолютной величине (см. рис. 1 и 3), но рост \bar{V}_2 с концентрацией имеет определяющее значение.

* Интересная структурная информация получена в [22] при исследовании концентрированных (12*m* и 18*m*) растворов нитрата аммония. В частности, сделан вывод, что в 18*m* растворе имеет место образование контактных ионных пар. Авторы [22] отмечают сложность системы (см. также ссылки в [22]).

** В шкале весовых долей $\bar{V}_2 = \phi + w_1 w_2 (\partial \phi / \partial w_2)$. Зависимость $\bar{V}_2(w_2)$ для системы вода—хлорид аммония при 298 К показана на рис. 1.

Т а б л и ц а 4

Рассчитанные по уравнению (14) гидратные числа солей в воде и растворах различной моляльности

<i>m</i>	0	0,5	1	2	3	5	7	10	28
Водный раствор NH ₄ Cl									
298,15 К	6,9	5,2	4,5	3,7	3,2	2,5	2,1	1,7	0,80
Водный раствор NH ₄ NO ₃									
273,15 К	9,1	6,5	5,5	4,4	3,7	2,9	2,4	1,9	0,84
298,15 К	6,7	5,3	4,7	3,9	3,4	2,7	2,2	1,8	0,83
323,15 К	6,4	5,0	4,5	3,8	3,3	2,6	2,2	1,8	0,81

Примечание. Необходимые для расчета по уравнению (14) параметры приведены в табл. 1.

В заключение выясним, к каким результатам приводит более простая модель. Запишем для кажущегося объема "обычное" (двухпараметровое) уравнение Мэссона в шкале весовых долей*

$$\phi = \phi^0 + aw_2^{0,5}. \quad (16)$$

Уравнение (3) для этого случая запишется в виде

$$n = 2(M_2/M_1)(1 - w_2^{0,5}), \quad (17)$$

а из уравнения (14) также после преобразований получаем

$$n = 2(M_2/M_1)(1 - 1,5w_2^{0,5} + 0,5w_2^{1,5})/(1 - w_2^{1,5}). \quad (18)$$

Для бесконечно разбавленного раствора имеем

$$n^0 = 2(M_2/M_1). \quad (19)$$

Уравнение (10) получаем в виде

$$\Delta\bar{V}_1 = -0,5(M_1/M_2)aw_2^{1,5}. \quad (20)$$

Чем больше величина наклона a в (16), тем более отрицательное значение принимает $\Delta\bar{V}_1$. В соответствии с [17], структура воды в такой системе более разрушена под действием электролита (см. пояснения к рис. 2). Однако в уравнениях (17)—(19) параметр a отсутствует**. Таким образом в рамках более простой модели (16) структурные эффекты не влияют (явным образом) на гидратное число. Понятно, что более простая*** (но менее точная) модель приводит к важному выводу: для данной системы вода—электролит гидратное число не зависит от температуры, что согласуется с результатами [11, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fajans K., Johnson O. // J. Amer. Chem. Soc. – 1942. – **64**. – P. 668 – 678.
2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968.
3. Hindman J.C. // J. Chem. Phys. – 1962. – **36**. – P. 1000 – 1015.
4. Marcus Y. // J. Sol. Chem. – 1994. – **23**. – P. 831 – 848.
5. Kaulgud M.V., Pokale W.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. – **91**. – P. 999 – 1004.
6. Hu D.W., Chen J.M., Ye X.N. et al. // Atmos. Environ. – 2011. – **45**. – P. 2349 – 2355.
7. Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
8. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.

* Из табл. 1 видно, что, например, в случае систем H₂O—NH₄Cl при 298 К и H₂O—NH₄NO₃ при 273 К вклад от третьего слагаемого в уравнении (7) невелик.

** M_2 возникает при переходе от моляльности к весовым долям.

*** Более простая модель является обычно и более физически ясной.

9. *Millero F.J., Ward G.K., Lepple F.K., Hoff E.V.* // J. Phys. Chem. – 1974. – **78**. – P. 1636 – 1643.
10. *Hahn R.L.* // J. Phys. Chem. – 1988. – **92**. – P. 1668 – 1675.
11. *Устинов А.Н., Афанасьев В.Н.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 459 – 467.
12. *Marcus Y.* // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 10285 – 10291.
13. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
14. *Устинов А.Н., Афанасьев В.Н.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 314 – 323.
15. *Marcus Y.* // J. Sol. Chem. – 2010. – **39**. – P. 1031 – 1038.
16. *Jákli Gy.* // J. Chem. Thermodyn. – 2007. – **39**. – P. 1474 – 1483.
17. *Wirth H.E.* // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
18. *Danielewicz-Ferchmin I., Ferchmin A.R.* // Physica B. – 1998. – **245**. – P. 34 – 44.
19. *Sakurai M.* // J. Chem. Eng. Data. – 1991. – **36**. – P. 424 – 427.
20. *Абросимов В.К., Иванов Е.В.* Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет («Проблемы химии растворов») Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
21. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – **89**. – P. 713 – 718.
22. *Walker P.A.M., Lawrence D.G., Neilson G.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – **85**. – P. 1365 – 1372.