

УДК 544.3:544.355-128

**СИСТЕМА  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
ЕСТЬ ЛИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ОТКЛИК НА ТОЧКУ НУКЛЕАЦИИ?****В.П. Королёв***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*  
E-mail: korolev@isuct.ru*Статья поступила 13 мая 2013 г.*

По литературным данным (J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – Р. 3393 – 3460) концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в нанобъектах — капельках аэрозоля может достигать до  $28m$ , что соответствует 60 % раствору ("концентрация нуклеации"). Показано, что при этой концентрации теплота растворения соли не зависит от температуры (теплоемкость растворения равна нулю). Это означает, что энтропия растворения также не зависит от температуры. Определены относительные парциальные энтальпии компонентов системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  для всего интервала составов при 248—373 К. Для 60 % раствора избыточная энтальпия имеет экстремальные значения 810, 261, –184 и –553 Дж/моль при 273, 298, 323 и 348 К соответственно. При 312 К  $H^E \approx 0$ . При 298 К избыточные теплоемкость и объем обнаруживают отрицательные отклонения от идеальности с минимумом при 60 % для  $C_p^E$  (–19,7 Дж/(моль·К)) и 57 % для  $V^E$  (–0,44 см<sup>3</sup>/моль). Зависимость удельной (весовой) теплоемкости от состава имеет минимум при эквимолярном отношении вода:соль.

**Ключевые слова:** термодинамика, водный раствор, хлорид аммония.

Концентрация хлорида аммония в нанобъектах — капельках аэрозоля может достигать  $28m$  ( $m$  — моляльность), далее происходит "нуклеация" [ 1 ]. Возникает вопрос: проявляется ли "точка нуклеации" как особая (сингулярная) точка в термодинамических характеристиках системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Ранее [ 2, 3 ] термодинамические характеристики этой системы были исследованы в широком интервале составов при стандартной температуре. Особых точек обнаружено не было. Возникло предположение, что такие точки могут появиться при рассмотрении температурных зависимостей термодинамических свойств. Проверка этого предположения и составляет предмет настоящего исследования.

Воспользуемся уравнением [ 3 ] для зависимости кажущейся (интегральной) энтальпии соли от состава

$$\Delta H - \Delta H^0 = L = Aw^{1/3} + Bw^{2/3}, \quad (1)$$

где  $\Delta H^0$  — стандартная энтальпия растворения;  $L$  — относительная кажущаяся энтальпия;  $A$  и  $B$  — подгоночные параметры;  $w$  — весовые доли соли.

Был проведен расчет  $\Delta H$  для четырех температур [ 4 ], его результаты даны в таблице. Значения  $\Delta H^0$ , приведенные в таблице, взяты из [ 4 ], кроме величины при 275 К. Для этой температуры в [ 4 ] даны только  $\Delta H$ . Поэтому стандартная теплота растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде при 275 К рассчитана по уравнению, полученному для  $\Delta H^0(T)$  при 298 К, 323 К и 348 К [ 4 ]:

$$\Delta H^0 = -14,96 + 153020/T^{3/2}, \quad s = 0,04 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Параметры уравнения (1) при различных температурах (кДж/моль)

$T, K$	$\Delta H^0$	$A$	$B$	$s$	$m$
275,15	18,57*	2,04	-9,38	0,14	0,24÷5,37
298,15	14,75	2,82	-3,75	0,06	0,20÷7,09
323,15	11,41	3,23	0,04	0,05	0,20÷9,01
348,15	8,58	3,02	4,06	0,19	0,20÷10,04

\* Рассчитано по уравнению  $\Delta H^0 = f(T)$  для 298 К, 323 К и 348 К;  
 $s$  — стандартное отклонение.

Далее с учетом зависимости параметров  $A$  и  $B$  от температуры было получено уравнение для  $L(w, T)$

$$L(\text{кДж/моль}) = 0,009T w^{1/3} + (35,24 - 202850/T^{3/2})w^{2/3}. \quad (3)$$

Рассчитанные с учетом (1)—(3) величины  $\Delta H$  сопоставлены на рис. 1 с экспериментальными данными [4]. Мы также воспользовались данными [5] по теплотам разбавления. При этом значения кажущейся энтальпии для наибольшей концентрации, приведенный в [5], а именно  $6m$  раствора, рассчитывали по уравнениям настоящей работы. Величины  $\Delta H$  для меньших концентраций ( $0,5m, 1m, 2m, 4m$ ) были вычислены далее с учетом теплот разбавления [5]. Можно говорить о хорошей согласованности данных, за исключением нескольких точек при наиболее низкой температуре 267 К [4].

Авторы [4, 6] считают, что зависимость  $\Delta H$  от концентрации соли должна в пределе стремиться к нулю, если электролит при данной температуре не образует кристаллогидрата. Из рис. 1 видно, что для обсуждаемой нами системы этого не наблюдается. Более того, в случае нагретых растворов функция  $\Delta H(w)$  с ростом концентрации удаляется от нуля.

На рис. 1 видно, что изотермы  $\Delta H(w)$  пересекаются практически в одной точке, соответствующей 0,6 вес. доли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $28m$  раствор). Выше было отмечено, что при этой концентрации происходит "нуклеация" [1]. К каким термодинамическим и структурным выводам приводит

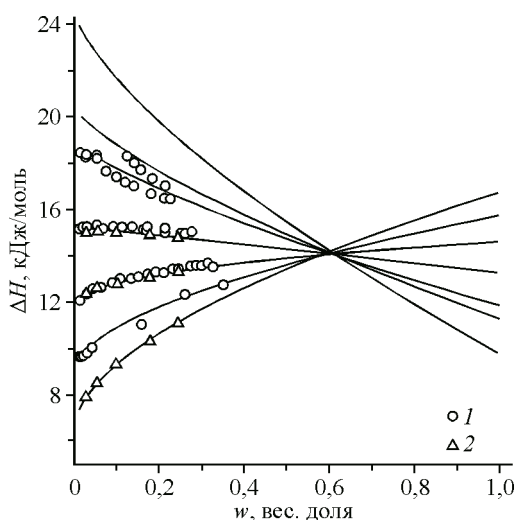


Рис. 1. Теплоты растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде при температурах (сверху вниз) 248, 267, 275, 298, 323, 348 и 373 К.

1 — данные [4], 2 — наш расчет из данных [5].  
 Линии — уравнения (1)—(3)

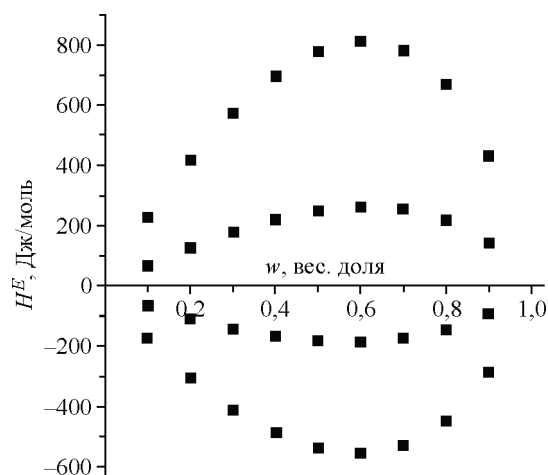


Рис. 2. Избыточные энтальпии в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  при температурах (сверху вниз) 273, 298, 323 и 348 К

указанный факт? Если  $\Delta H$  не зависит от температуры, то теплоемкость  $\Delta C$  равна нулю. В соответствии с термодинамическим соотношением

$$\partial \Delta S / \partial T = \Delta C / T \quad (4)$$

энтропия растворения  $\Delta S$ , непосредственно связанная со структурными эффектами, не зависит от температуры, значит,

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = -(T_2 - T_1)\Delta S. \quad (5)$$

Отметим также, что если  $\Delta C = 0$ , то при данной концентрации кажущаяся теплоемкость соли в растворе  $\phi_c$  равна теплоемкости кристаллической соли  $C_{cr}$ .

В 28*m* (60 %) растворе хлорида аммония молярное отношение вода:соль = 2:1. При  $m < 28$   $\Delta H$  уменьшается с температурой. Уменьшение эндотермичности растворения ( $\Delta C < 0$ ) в случае нагретых растворов объясняют [4, 6] разрушением структуры воды при нагревании. При  $m > 28$   $\Delta H$  растет с температурой ( $\Delta C > 0$ )\*. Известно [4, 6], что для неорганических солей в неводных растворителях  $\Delta C > 0$ . С этой точки зрения даже в концентрированном растворе хлорида аммония, возможно, сохраняются элементы структуры водных систем. При  $m > 28$  раствор (структурно?) становится неводным (завершается переход к структуре расплава).

На рис. 2 показана избыточная энтальпия системы  $H_2O-NH_4Cl$  при 273, 298, 323 и 348 К. Мы видим, что зависимости  $H^E(w)$  имеют экстремумы при  $w = 0,6$ . С повышением температуры  $H^E$  уменьшается, для 323 и 348 К изотермы  $H^E(w)$  находятся в области отрицательных значений. Расчеты показывают, что  $H^E = 0$  при 312 К.

Интересно отметить, что для систем вода—неэлектролит  $\partial H^E / \partial T > 0$  [7]. Исключением является система вода—формамид, для которой  $H^E$  уменьшается при нагревании, т.е.  $C_P^E < 0$  [8]. Авторы [7] считают, что: "свойства и структура формамида, а не воды, оказывают определяющее влияние на свойства раствора". Если допустить, что такое объяснение применимо к нашей системе (см. рис. 2), то это будет противоречить рис. 1, где есть и водная, и неводная области. Видимо рис. 1 более (структурно) информативен.

На рис. 3 показано поведение относительных парциальных энтальпий компонентов системы  $H_2O-NH_4Cl$  на всем интервале составов при 248—373 К. Для расчетов использовали соотношения

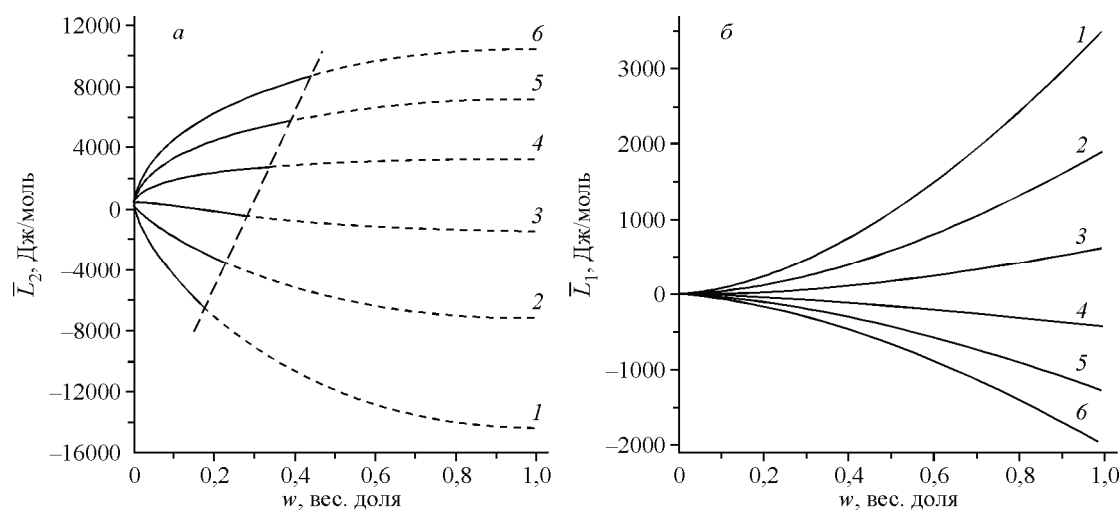


Рис. 3. Относительные парциальные энтальпии  $NH_4Cl$  (а) и воды (б) в растворе при температурах 248 (1), 273 (2), 298 (3), 323 (4), 348 (5) и 373 К (6)

\* Авторы [4, 6] предсказали смену знака теплоемкости растворения ( $\Delta \Delta H / \Delta T$ ) и уточнили, что "положительные их значения потребуют специальных объяснений".

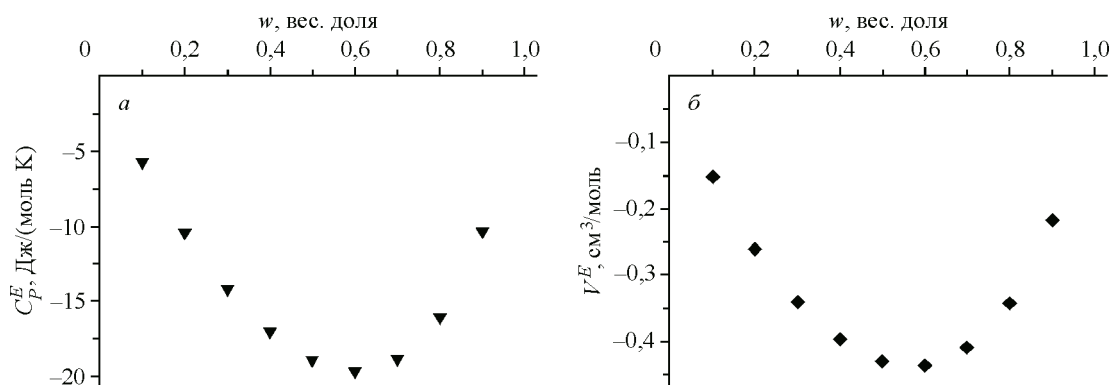


Рис. 4. Избыточные теплоемкость (а) и объем (б) системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  при 298,15 К

$$\bar{L}_2 = L + w(1-w)\partial L / \partial w, \quad (6)$$

$$\bar{L}_1 = -(M_1 / M_2)w^2\partial L / \partial w, \quad (7)$$

где  $M$  — молярная масса.

На рис. 3 ненасыщенные и пересыщенные растворы показаны разными линиями\*. Интересно, что  $\bar{L}_2$  по линии насыщения описывается уравнением прямой

$$\bar{L}_2(\text{sat}) = -16630 + 57650w(\text{sat}), \quad s = 85 \text{ Дж/моль}. \quad (8)$$

С учетом (1)—(3) и  $C_{cr}(\text{NH}_4\text{Cl}, 298 \text{ К}) = 84,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  [ 4 ] получаем уравнение для кажущейся теплоемкости хлорида аммония при 298 К

$$\phi_c(\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = -65,4 + 9w^{1/3} + 198w^{2/3}. \quad (9)$$

Соотношение (9) позволяет найти ряд важных тепловых характеристик системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  с учетом известного значения теплоемкости воды  $75,295 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  при 298 К [ 8 ]. На рис. 4 показаны избыточные теплоемкость и объем\*\* обсуждаемой системы. Обе характеристики обнаруживают отрицательные отклонения от идеальности с минимумом для  $C_p^E$  и  $V^E$  при 0,6 и 0,57 вес. долей соли соответственно.

На рис. 5 показаны удельные теплоемкости (весовая  $c(w)$  и объемная\*\*  $c(v)$ ) системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для  $c(w)$  приведены также экспериментальные данные [ 10 ]. Зависимость весовой удельной теплоемкости от состава проходит через минимум при  $w \approx 0,75$ . Интересно, что этому составу соответствует молярное отношение вода:соль = 1:1. Зависимость  $c(v)$  от состава имеет минимум при  $w \approx 0,65$ .

Известно [ 4, 6 ], что в области средних и высоких концентраций кажущаяся теплоемкость электролита линейно зависит от квадратного корня из моляльности (правило Мэссона—Россини). Интересно было проверить пределы применимости этого правила для обсуждаемой системы. Результат показан на рис. 6. Действительно для  $m = 1-7$  справедливо уравнение

$$\phi_c = -70,7 + 36,1m^{1/2}, \quad s = 0,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (10)$$

Для пересыщенных растворов соотношение (10) не выполняется.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при молярном отношении соль:вода = 1:2 теплота и энтропия растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде не зависят от температуры. Этому составу соответствуют экстремальные значения избыточной энтальпии и минимальная величина избыточной теплоемкости. Высказано предположение, что при этом составе система совершает переход к структуре расплава.

\* Растворимость хлорида аммония в воде при 273—373 К [ 9 ] хорошо воспроизводится уравнением  $100w(\text{sat}) = 22,84 + 0,2114(T - 273,15)$ ,  $s = 0,1$  вес. %.

\*\* При расчете использовано уравнение для кажущегося объема  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе при 298 К [ 2 ]:  $\phi_v(\text{см}^3/\text{моль}) = 35,86 + 7,38w^{1/2} - 0,92w$ .

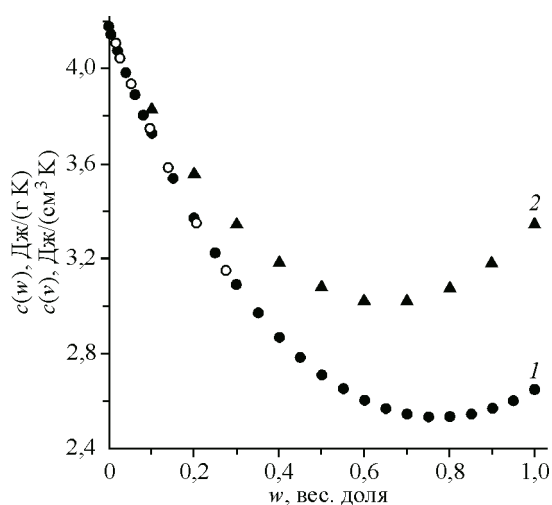


Рис. 5. Весовая (1) и объемная (2) удельные теплоемкости системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  при 298,15 К. Светлые символы — данные [10], темные символы — данные настоящей работы

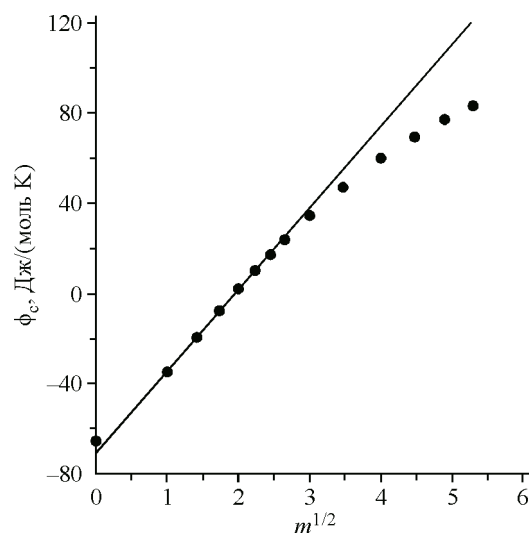


Рис. 6. Зависимость кажущейся теплоемкости  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе от  $m^{1/2}$  при 298,15 К для  $m = 1 \div 28$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
2. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 481 – 486.
3. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 695 – 699.
4. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968.
5. Thiessen W.E., Simonson J.M. // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 7794 – 7800.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – Л.: Химия, 1976.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. – Л.: Химия, 1970.
8. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. – Л.: Химия, 1984.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Под ред. В.А. Рабиновича. Изд. 2-е, испр. и дополн. – Л.: Химия, 1978.
10. Мищенко К.П., Пономарева А.М. // Журн. общей химии. – 1956. – **26**. – С. 1296 – 1310.