

УДК 541.8:532.1

НЕЗАВИСИМОСТЬ ЧИСЕЛ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО ГРАНИЦЫ ПОЛНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

© 2012 А.Н. Устинов, В.Н. Афанасьев*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 4 февраля 2011 г.**С доработки — 9 июня 2011 г.*

В настоящее время широкое распространение получила теория о зависимости чисел сольватации от температуры. Однако, в соответствии с нашими работами, числа сольватации не зависят от температуры в условиях до границы полной сольватации. Целью данной работы является устранение этого кажущегося противоречия.

Ключевые слова: изотермическая сжимаемость, адиабатическая сжимаемость, сжимаемость гидратных комплексов, числа сольватации.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании процесса сольватации используется множество различных теоретических и экспериментальных методов, таких как рентгеновская и нейтронная дифракция, квантово-химические методы и компьютерное моделирование, калориметрические и денсиметрические измерения, различные модификации метода Дебая—Хюккеля. Все эти методы сопоставляют изменение какого-либо свойства раствора с процессами сольватации. В данной работе мы используем метод адиабатического сжатия, связывающий изменение молярной адиабатической сжимаемости раствора с ростом концентрации растворенного вещества. Однако числа сольватации, определяемые этим способом, получаются не зависящими от температуры, что противоречит устоявшимся представлениям. Именно поэтому целью данной работы было устранение этого противоречия

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Согласно используемой модели молярный объем раствора будет передаваться соотношением

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

в котором V_m — молярный объем раствора; x_1 и x_2 — молярные доли растворителя и растворенного вещества; h — число сольватации; V_1^* — молярный объем свободного, не вошедшего в сольватные сферы, растворителя; V_h — молярный объем сольватных комплексов. Дифференцирование соотношения (1) по давлению при постоянной энтропии раствора $S_m = \text{const}$ приводит к выражению для молярной адиабатической сжимаемости раствора:

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

где $\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость раствора; $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость свободного, не вошедшего в соль-

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

ватные сферы, растворителя при постоянной энтропии раствора; $\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ — молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов.

Из трех частных производных, входящих в соотношение (2), наибольшее затруднение вызывает величина $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, поскольку она не может быть определена по уравнению Ньютона-Лапласа. В работе [1] делалось предположение о равенстве этой величины молярной адиабатической сжимаемости чистого растворителя $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$. Однако такое предположение неверно, поскольку один и тот же объем сжимается при постоянстве в одном случае энтропии раствора, а в другом — растворителя. Из выше изложенного следует, что для использования соотношения (2) прежде всего, необходимо решить задачу определения величины $\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ из экспериментальных данных. По нашему мнению, лучшим решением этого вопроса будет получение выражения, связывающего производную мольного объема растворителя по давлению в условиях постоянства энтропии раствора S_m с производной мольного объема чистого растворителя при постоянной энтропии растворителя S_1^* [2—4]. Как было показано в работе [4], величины $\beta_1 V_1^*$ и $\beta_1^* V_1^*$ связаны между собой уравнением

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

в котором введены следующие обозначения: $\alpha_1^* = (\partial V_1^* / \partial T)_p / V_1^*$ — коэффициент теплового расширения растворителя; $\alpha_m = (\partial V_m / \partial T) / V_m$ — коэффициент теплового расширения раствора; $\sigma_1^* = T(\partial S_1^* / \partial T)_p / V_1^*$ — изобарная теплоемкость растворителя, отнесенная к единице его объема; $\sigma_m = T(\partial S_m / \partial T)_p / V_m$ — изобарная теплоемкость раствора, отнесенная к единице его объема; $\beta_1^* V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial T)_{S_1^*}$ — молярная адиабатическая сжимаемость чистого растворителя. С учетом вышеизложенного выражение (2) может быть преобразовано:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \cdot \beta_1^* V_1^* + (x_1 - hx_2) \cdot \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] + x_2 \cdot \beta_h V_h, \quad (4)$$

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. Подставив полученное соотношение (4) в уравнение для кажущейся сжимаемости растворенного вещества и введя новую переменную $Y_{K,S}$, описываемую выражением (5)

$$Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - (x_1 / x_2) \alpha_1^* V_1^* T \cdot \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right), \quad (5)$$

получим основное уравнение для определения чисел сольватации h и молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов:

$$Y_{K,S} = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h. \quad (6)$$

В серии наших работ [5—8] было показано, что при рассмотрении изоконцентрат зависимости $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$ для водных растворов электролитов в интервале температур от 5 до 50 °С при постоянной произвольной концентрации наблюдается линейная зависимость величины $Y_{K,S}$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$

$$Y_{K,S} = A \beta_1 V_1^* + B, \quad (7)$$

где A и B — некоторые постоянные, характерные для данного раствора при данной concentra-

ции. С другой стороны, в уравнение (6) входят две неизвестные величины h и $\beta_h V_h$, которые необходимо определить. В связи с этим возникает вопрос, каким реальным физическим величинам соответствуют постоянные A и B . Ответ на этот вопрос связан с зависимостью или независимостью величин h и $\beta_h V_h$ от температуры. Возможными являются четыре варианта подобных зависимостей: 1) ни та, ни другая величина не зависят от температуры; 2) $\beta_h V_h$ зависит от температуры, а h не зависит от температуры; 3) h зависит от температуры, а $\beta_h V_h$ не зависит от температуры; 4) обе эти величины зависят от температуры:

$$\left. \begin{aligned} h &\neq f(T), & \beta_h V_h &\neq f(T) \\ h &\neq f(T), & \beta_h V_h &= f(T) \\ h &= f(T), & \beta_h V_h &\neq f(T) \\ h &= f(T), & \beta_h V_h &= f(T) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ

Сначала рассмотрим варианты, для которых характерно наличие температурной зависимости чисел сольватации от температуры.

Для начала запишем выражение для молярной изотермической сжимаемости, пренебрегая зависимостью чисел гидратации от давления

$$\beta_T V_m = (x_1 - hx_2)\beta_{T,1}V_1^* + x_2\beta_{T,h}V_h, \quad (9)$$

в котором введены обозначения $\beta_T V_m = -(\partial V_m / \partial p)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость раствора; $\beta_{T,1}V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial T)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость свободного растворителя; численно равная молярной изотермической сжимаемости чистого растворителя; $\beta_{T,h} = -(\partial V_m / \partial p)_T$ — молярная изотермическая сжимаемость гидратных комплексов.

Теперь нам необходимо найти связь между величинами $\beta_h V_m$ и $\beta_S V_m$, $\beta_{T,1}V_1^*$ и $\beta_1 V_1^*$, $\beta_{T,h}V_h$ и $\beta_h V_h$ из уравнений (2) и (9). Из уравнения (3) следует, что величины $\beta_{T,1}V_1^*$ и $\beta_1 V_1^*$ связаны между собой соотношением

$$\beta_1 V_1^* = \beta_{T,1}V_1^* - \alpha_1^* V_1^* \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}. \quad (10)$$

Для нахождения связи между величинами $\beta_{T,h}V_h$ и $\beta_h V_h$ воспользуемся методом якобианов

$$\begin{aligned} (\partial V_h / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_h, S_m)}{\partial(p, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_h / \partial p)_T & (\partial V_h / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= (\partial V_h / \partial p)_T + \frac{(\partial V_m / \partial T)_p (\partial V_h / \partial p)_T}{(\partial S_m / \partial p)_p}. \end{aligned} \quad (11)$$

Переходя от частных производных к явному виду уравнения (11), можно записать выражение, связывающее величины $\beta_{T,h}V_h$ и $\beta_h V_h$:

$$\beta_h V_h = \beta_{T,h}V_h - \alpha_h V_h \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}, \quad (12)$$

в котором $\alpha_h = (\partial V_h / \partial T)_p / V_h$ является коэффициентом теплового расширения сольватных комплексов. Аналогичным образом найдем выражение, связывающее молярную адиабатическую и молярную изотермическую сжимаемости раствора

$$\begin{aligned}
 (\partial V_m / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_m, S_m)}{\partial(p, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_m / \partial p)_T & (\partial V_m / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\
 &= (\partial V_m / \partial p)_T + \frac{(\partial V_m / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}{(\partial S_m / \partial T)_p}.
 \end{aligned} \quad (13)$$

Соотношение (13), записанное в явном виде, будет выглядеть следующим образом:

$$\beta_S V_m = \beta_T V_m - \alpha_m V_m \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}. \quad (14)$$

Подставляя выражения (10), (12) и (14) в уравнение (9), получим

$$\begin{aligned}
 \beta_S V_m + \alpha_m V_m \frac{\alpha_m T}{\sigma_m} &= (x_1 - hx_2) \beta_1 V_1^* + (x_1 - hx_2) \alpha_1^* V_1^* \frac{\alpha_m T}{\sigma_m} + \\
 &+ x_2 \beta_h V_h + x_2 \alpha_h V_h \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}.
 \end{aligned} \quad (15)$$

Вычитая из уравнения (15) соотношение (2), получим выражение для молярного теплового расширения раствора

$$\alpha_m V_m = (x_1 - hx_2) \alpha_1^* V_1^* + x_2 \alpha_h V_h. \quad (16)$$

С другой стороны, точно такое же выражение для молярного теплового расширения раствора можно получить путем дифференцирования соотношения для молярного объема раствора (уравнение (1)) по температуре при постоянном давлении, если предположить, что число сольватации не зависит от температуры. Следовательно, в рамках данной модели число сольватации не будет зависеть от температуры.

Можно показать, что для более продвинутой модели, учитывающей наряду со сжимаемостью сольватных образований изменение числа сольватации с давлением, можно получить температурную зависимость этого числа. Действительно, в рамках такой модели уравнение (2) приобретает вид

$$\beta_S V_m = (\partial h / \partial p)_{S_m} x_2 V_1^* + (x_1 - hx_2) \beta_1 V_1^* + x_2 \beta_h V_h, \quad (17)$$

а соотношение (9) запишется следующим образом

$$\beta_T V_m = (\partial h / \partial p)_T x_2 V_1^* + (x_1 - hx_2) \beta_{T,1} V_1^* + x_2 \beta_{T,h} V_h. \quad (18)$$

Проведем такой же анализ, как и в предыдущем случае. Выражения, связывающие величины $\beta_T V_m$ и $\beta_S V_m$, $\beta_{T,1} V_1^*$ и $\beta_1 V_1^*$, $\beta_{T,h} V_h$ и $\beta_h V_h$, нам уже известны, значит остается найти связь между величинами $(\partial h / \partial p)_{S_m}$ и $(\partial h / \partial p)_T$. Снова применим метод якобианов

$$\begin{aligned}
 (\partial h / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(h, S_m)}{\partial(p, T)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial h / \partial p)_T & (\partial h / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\
 &= (\partial h / \partial p)_T + \frac{(\partial h / \partial T)_p (\partial S_m / \partial p)_T}{(\partial S_m / \partial T)_p}.
 \end{aligned} \quad (19)$$

Запись соотношения (19) в явном виде приводит нас к соотношению вида

$$(\partial h / \partial p)_{S_m} = (\partial h / \partial p)_T + (\partial h / \partial p)_p \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}. \quad (20)$$

Подставляя выражения (10), (12), (14) и (20) в уравнение (18), получим

$$\begin{aligned} \beta_S V_m + \alpha_m V_m \frac{\alpha_m T}{\sigma_m} = (x_1 - hx_2) \beta_1 V_1^* + (x_1 - hx_2) \alpha_1 V_1^* \frac{\alpha_m T}{\sigma_m} + \\ + x_2 \beta_h V_h + x_2 \alpha_h V_h \frac{\alpha_m T}{\sigma_m} + x_2 V_1^* (\partial h / \partial p)_{S_m} - x_2 V_1^* (\partial h / \partial T)_p \frac{\alpha_m T}{\sigma_m}. \end{aligned} \quad (21)$$

Вычитая из уравнения (18) соотношение (17), получим выражение для молярного теплового расширения раствора

$$\alpha_m V_m = -(\partial h / \partial T)_p x_2 V_1^* + (x_1 - hx_2) \alpha_1 V_1^* + x_2 \alpha_h V_h. \quad (22)$$

Мы получим точно такое же выражение, если продифференцируем уравнение (1) по температуре при постоянном давлении. Таким образом, для более продвинутой модели, учитывающей наряду со сжимаемостью сольватных образований изменение числа сольватации с давлением, можно получить температурную зависимость этого числа.

Однако вернемся к используемой нами модели. Как уже было показано ранее, эта модель сама по себе предполагает независимость числа сольватации от температуры. Поэтому последние два варианта в соотношении (8) можно отбросить как не соответствующие используемой модели, и выражение (8) примет вид

$$\left. \begin{aligned} h \neq f(T), \quad \beta_h V_h \neq f(T) \\ h \neq f(T), \quad \beta_h V_h = f(T) \end{aligned} \right\}. \quad (23)$$

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЯРНУЮ СЖИМАЕМОСТЬ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Рассмотрим теперь случай, когда числа сольватации не зависят от температуры, а молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов зависит от температуры. Как следует из соотношений (6) и (7)

$$\frac{dY_{K,S}}{dT} = -h \left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right) + \left(\frac{d\beta_h V_h}{dT} \right), \quad (24)$$

$$\frac{dY_{K,S}}{dT} = A \cdot \left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right), \quad (25)$$

постоянная A принимает следующее значение

$$A = -h + \frac{\left(\frac{d\beta_h V_h}{dT} \right)}{\left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right)}. \quad (26)$$

Подставив полученное значение постоянной A из уравнения (20) в выражение (7), найдем, что величина B может быть выражена следующим соотношением

$$B = Y_{K,S} + h \beta_1 V_1^* - \left(\frac{d\beta_h V_h}{dT} \right) \frac{\beta_1 V_1^*}{\left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right)}. \quad (28)$$

Подставляя в уравнение (28) величину $Y_{K,S}$ из соотношения (6), приходим к выводу о том, что в данном случае постоянная B определяется выражением

$$B = \beta_h V_h - \frac{\left(\frac{d\beta_h V_h}{dT} \right)}{\left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right)} \beta_1 V_1^*. \quad (29)$$

Итак, мы получили выражения для постоянных A и B в случае, когда число сольватации не зависит от температуры, а молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов от нее зависит. Посмотрим, насколько же соответствующими действительности будут значения параметров сольватации, и, прежде всего h , в этом случае. Подобный анализ может быть проведен следующим образом. Выразив из выражений (1) и (2) величины $(x_1 - hx_2)V_1^*$ и $x_2 V_h$, легко показать, что должны выполняться следующие соотношения:

$$x_2 V_h = \frac{\beta_1 - \beta_S}{\beta_1 - \beta_h} V_m, \quad (30)$$

$$x_2 \beta_h V_h = \frac{\beta_1 \beta_h - \beta_S \beta_h}{\beta_1 - \beta_h} V_m, \quad (31)$$

$$(x_1 - hx_2) V_1^* = \frac{\beta_S - \beta_h}{\beta_1 - \beta_h} V_m, \quad (32)$$

$$(x_1 - hx_2) \beta_1 V_1^* = \frac{\beta_S \beta_1 - \beta_h \beta_1}{\beta_1 - \beta_h} V_m. \quad (33)$$

Кроме того, из (32) следует, что значения величины β_h должны находиться в диапазоне, определяемом уравнением (34)

$$0 \leq \beta_h \leq \beta_S. \quad (34)$$

Выразив из соотношения (32) величину h , продифференцируем ее по температуре, принимая во внимание тот факт, что число сольватации не зависит от температуры

$$0 = \frac{\beta_S - \beta_h}{\beta_1 - \beta_h} \left(\frac{\alpha_m V_m}{x_2 V_1^*} - \frac{\alpha_1^* V_m}{x_2 V_1^*} \right) + \frac{V_m}{x_2 V_1^*} \left(\frac{\beta'_S - \beta'_h}{\beta_1 - \beta_h} + \frac{(\beta_S - \beta_h)(\beta'_h - \beta'_1)}{(\beta_1 - \beta_h)^2} \right). \quad (35)$$

Для упрощения выражения (35) запишем следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} (\beta_S - \beta_h)(\beta_1 - \beta_h) &= \beta_S \beta_1 - \beta_h \beta_1 - \beta_S \beta_h + \beta_h^2 \\ (\beta'_S - \beta'_h)\beta_1 - \beta_h &= \beta'_S \beta_1 - \beta'_h \beta_1 - \beta'_S \beta'_h + \beta'_h \beta_h \\ (\beta_S - \beta_h)(\beta'_h - \beta_1) &= \beta'_h \beta_S - \beta'_h \beta_h - \beta'_1 \beta_S - \beta'_1 \beta_h \end{aligned} \right\}. \quad (36)$$

С учетом (36), выражение (35) можно представить в виде

$$\beta'_h (\beta_1 - \beta_S) = (\alpha_m \beta_S \beta_1 - \alpha_1^* \beta_S \beta_1 - \alpha_m \beta_h \beta_1 + \alpha_1^* \beta_h \beta_1 - \alpha_m \beta_S \beta_h + \alpha_1^* \beta_S \beta_h + \alpha_m \beta_h^2 - \alpha_1^* \beta_h^2 + \beta'_S \beta_1 - \beta'_S \beta_h - \beta'_1 \beta_S + \beta'_1 \beta_h). \quad (37)$$

Выразив величину $\beta_h V_h$ из соотношения (31), производную от функции $\beta_h V_h$ по температуре можно представить в следующем виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\beta_h V_h}{dT} \right) &= \frac{V_m}{x_2 (\beta_1 - \beta_h)^2} (\alpha_m \beta_1^2 \beta_h - \alpha_m \beta_S \beta_h \beta_1 - \alpha_m \beta_h^2 \beta_1 + \alpha_m \beta_h^2 \beta_S - \\ &- \beta'_S \beta_h \beta_1 - \beta'_1 \beta_h^2 + \beta'_S \beta_h^2 + \beta'_1 \beta_S \beta_h) + \frac{V_m}{x_2 (\beta_1 - \beta_h)^2} \beta'_h (\beta_1^2 - \beta_S \beta_1). \end{aligned} \quad (38)$$

Подставив величину $\beta'_h(\beta_1 - \beta_S)$ из соотношения (37) в уравнение (38), выражение $\frac{\left(\frac{d\beta_h V_h}{dT}\right)}{\left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT}\right)}$

можно записать в виде:

$$\frac{\left(\frac{d\beta_h V_h}{dT}\right)}{\left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT}\right)} = \frac{V_m}{x_2 V_1^* (\beta_1 - \beta_h)^2 (\beta'_1 + \alpha_1^* \beta_1)} (-2\alpha_m \beta_S \beta_h \beta_1 + \alpha_m \beta_h^2 \beta_S - 2\beta'_S \beta_h \beta_1 - \beta'_1 \beta_h^2 + \beta'_S \beta_h^2 + \beta'_1 \beta_S \beta_h + \alpha_m \beta_S \beta_1^2 - \alpha_1^* \beta_S \beta_1^2 + \alpha_1^* \beta_h \beta_1^2 + \alpha_1^* \beta_S \beta_h \beta_1 - \alpha_1^* \beta_h^2 \beta_1 + \beta'_S \beta_1^2 - \beta'_1 \beta_S \beta_1 + \beta'_1 \beta_h \beta_1). \quad (39)$$

Умножив и поделив величину $-h + \frac{x_1}{x_2}$ на $(\beta_1 - \beta_h)(\beta'_1 + \alpha_1^* \beta_1)$ и подставив полученное выражение в уравнение (26), наряду с соотношением (39), получим квадратное уравнение относительно величины β_h

$$b\beta_h^2 + c\beta_h + d = 0, \quad (40)$$

в котором введены следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} a &= \left(A + \frac{x_1}{x_2} \right) \frac{x_2 V_1^* (\beta'_1 + \alpha_1^* \beta_1)}{V_m} \\ b &= (a - \beta'_S - \alpha_m \beta_S) \\ c &= (2\alpha_m \beta_S \beta_1 + \beta'_S \beta_1 - 2a\beta_1) \\ d &= (a\beta_1^2 - \alpha_m \beta_S \beta_1^2 - \beta'_S \beta_1^2) \end{aligned} \right\}, \quad (41)$$

Решением уравнения (40) будут являться два корня

$$\left. \begin{aligned} \beta_h &= \frac{-c + \sqrt{c^2 - 4bd}}{2a} \\ \beta_h &= \frac{-c - \sqrt{c^2 - 4bd}}{2a} \end{aligned} \right\}. \quad (42)$$

Используя данные плотности, скорости распространения ультразвука и изобарной теплоемкости [9—11], нами были получены значения чисел сольватации для водных растворов хлорида натрия из уравнения (32), в котором величина β_h бралась из соотношения (42). Полученные значения h составляли при этом величину порядка $\pm 2 \cdot 10^8$ при использовании корня $\beta_h = \frac{-c + \sqrt{c^2 - 4bd}}{2a}$, и величину порядка $\pm 3 \cdot 10^8$ при использовании корня $\beta_h = \frac{-c - \sqrt{c^2 - 4bd}}{2a}$ для средних концентраций электролита, да к тому еще и зависели от температуры. Как видно из этих результатов, такие значения числа сольватации лежат за пределами разумного. Следовательно, вариант, в котором числа сольватации не зависят от температуры, а молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов зависит от температуры, должен быть отвергнут. В итоге, мы приходим к выводу о том, что для расчета чисел сольватации необходимо использовать единственный оставшийся вариант

$$h \neq f(T), \quad \beta_h V_h \neq f(T). \quad (43)$$

Дифференцируя соотношение (6) по температуре, и учитывая при этом, что зависимости чисел сольватации и молярной адиабатической сжимаемости сольватных комплексов передаются выражением (43), получим

$$\frac{dY_{K,S}}{dT} = -h \left(\frac{d\beta_1 V_1^*}{dT} \right). \tag{44}$$

Сравнение полученного выражения с формулой (19), приводит нас к выводу, что в данном случае величина h является равной постоянной A , взятой с обратным знаком

$$h = -A. \tag{45}$$

Подстановка полученного значения h в (6) и сравнение полученного уравнения с (7), позволяют представить молярную адиабатическую сжимаемость сольватных комплексов в виде

$$\beta_h V_h = B. \tag{46}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы убедиться в правильности полученных результатов, нами была проведена проверка уравнений (45) и (46) на примере водных растворов хлорида магния. В табл. 1 представлены результаты расчетов по уравнениям (45), (46) для водных растворов $MgCl_2$, а также коэффициенты линейной корреляции функции $Y_{K,S}$ от переменной $\beta_1 V_1^*$ (уравнение 7). Как видно из представленных в таблице значений, они вполне соответствуют ожидаемым результатам. Следовательно, именно вариант, в котором числа сольватации и молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов не зависят от температуры, должен использоваться для расчета этих величин.

Как видно из полученных результатов, значения величин h и $\beta_h V_h$ монотонно убывают с ростом концентрации электролита. Такое поведение указанных величин, по-видимому, связано с перекрыванием гидратных сфер ионов при увеличении концентрации соли [5]. Зависимость чисел гидратации от концентрации растворенного вещества описывалась экспоненциальной функцией

$$h = h_0 \cdot \exp(-kx_2), \tag{47}$$

где h_0 — число гидратации при бесконечном разбавлении; k — константа, определяющая зависимость числа гидратации от концентрации электролита. Были получены следующие значения $h_0 = 32,43$, $k = 13,60$ для $MgCl_2$. Как видно из экспериментальных зависимостей логарифма чисел гидратации от мольной доли растворенного вещества (рис. 1), выбор экспоненциальной функции для описания концентрационной зависимости чисел гидратации был вполне обоснован $r_{\text{согт}} = -0,9985$. Молярную адиабатическую сжимаемость стехиометрической смеси ионов $\beta_{2h} V_{2h}$ без гидратных оболочек и адиабатическую сжимаемость воды в гидратных оболочках $\beta_{1h} V_{1h}$ определяли при помощи соотношения

$$\beta_h V_h = \beta_{2h} V_{2h} + h \cdot \beta_{1h} V_{1h}. \tag{48}$$

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 концен-

Т а б л и ц а 1

Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$, чисел гидратации h и коэффициентов линейной корреляции $r_{\text{согт}}$ для водных растворов $MgCl_2$ до границы полной сольватации

m , моль · кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ · м ³ · моль ⁻¹	h	$r_{\text{согт}}$	m , моль · кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ · м ³ · моль ⁻¹	h	$r_{\text{согт}}$
0,1	16,975	32,35	-0,9991	2,0	9,660	19,78	-1
0,25	16,352	31,15	-0,9993	2,5	8,461	17,66	-1
0,5	15,263	29,22	-0,9996	3,0	7,493	15,91	-1
0,75	14,131	27,32	-0,9998	3,5	6,700	14,43	-1
1,0	13,050	25,52	-1	4,0	6,041	13,18	-1
1,5	11,166	22,36	-1	4,5	5,490	12,11	-1

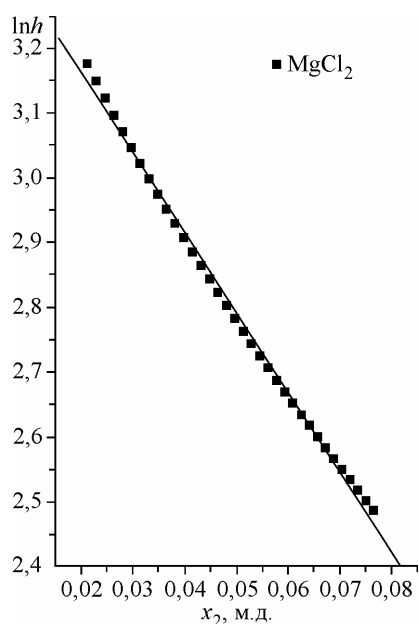


Рис. 1. Концентрационная зависимость чисел гидратации для водных растворов MgCl_2

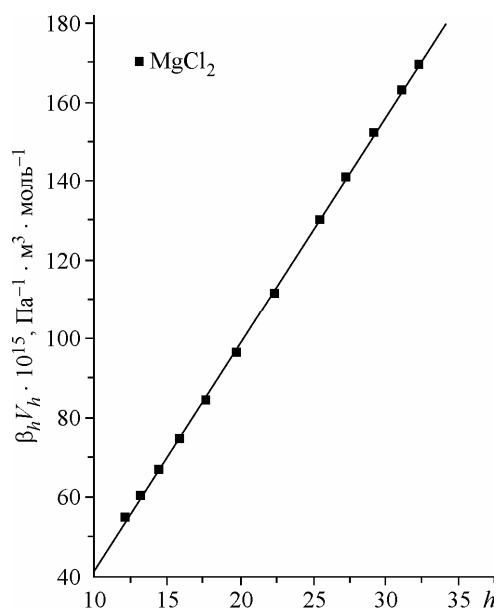


Рис. 2. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов от числа гидратации в водных растворах хлорида магния

трации растворенного вещества определяются концентрационной зависимостью чисел гидратации. Рис. 2 демонстрирует линейные зависимости функции $\beta_h V_h$ от числа гидратации с коэффициентами линейной корреляции $r_{\text{corr}} \geq 0,9997$, что подтверждает наше положение о независимости величин $\beta_{2h} V_{2h}$ и $\beta_{1h} V_{1h}$ от концентрации. Изотермы кажущегося молярного объема $\phi_V = f(h)$ соответствуют уравнению

$$\phi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h}), \quad (49)$$

в котором величина $(V_1^* - V_{1h})$ является объемным сжатием воды в гидратной сфере; V_{2h} является молярным объемом стехиометрической смеси ионов без гидратных сфер; а символ V_{1h} обозначает молярный объем гидратной оболочки. Как видно из рисунков, кажущийся молярный объем линейно зависит от величины h ($r_{\text{corr}} \geq 0,999$). 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 молярного объема определяется изменением чисел гидратации от концентрации соли. С ростом температуры наблюдается увеличение молярного объема гидратной

Т а б л и ц а 2

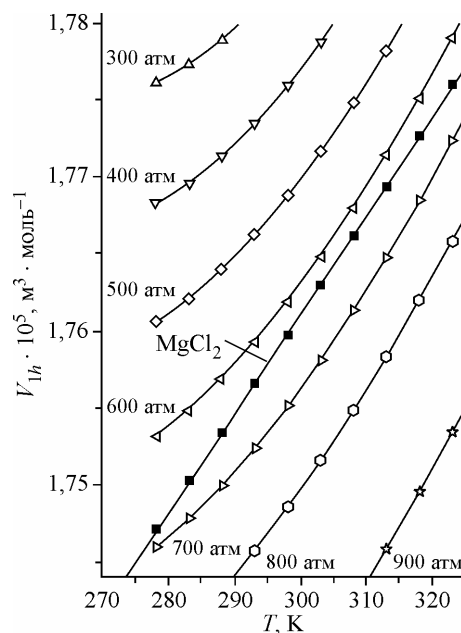
Объемное сжатие $(V_1^* - V_{1h})$, объем V_{1h} и сжимаемость β_{1h} воды в гидратных сферах, объем V_{2h} и сжимаемость β_{2h} стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки для растворов MgCl_2

T, K	$(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{м}^3/\text{МОЛЬ}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{МОЛЬ}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{Па}^{-1}$
278,15	5,212	1,749	3,327	3,224	4,958
283,15	4,964	1,752	3,321	3,214	4,974
288,15	4,765	1,756	3,315	3,201	4,994
293,15	4,612	1,758	3,309	3,187	5,015
298,15	4,501	1,762	3,303	3,172	5,039
303,15	4,429	1,765	3,297	3,157	5,064
308,15	4,393	1,768	3,291	3,141	5,090

Рис. 3. Температурная зависимость мольного объема гидратной воды в растворах $MgCl_2$ и мольного объема чистой воды при различных давлениях

воды V_{1h} . Это обстоятельство, по-видимому, объясняется более сильной температурной зависимостью величины V_{1h} по сравнению с температурной зависимостью мольного объема свободного растворителя V_1^* . Совместное использование уравнений (48) и (49) позволяет вычислять такие количественные параметры сольватации как сжимаемость стехиометрической смеси ионов β_{2h} и, что особенно важно, сжимаемость β_{1h} и мольный объем растворителя в гидратных сферах. Численные данные по основным объемным свойствам гидратного комплекса приведены в табл. 2.

Известно, что изменение давления в области до нескольких сотен атмосфер слабо сказывается на температурной зависимости мольного объема чистой воды. Поэтому представляло интерес провести сопоставление температурных зависимостей мольного объема воды в гидратной оболочке и мольного объема чистой воды при различных давлениях. Проведенное сравнение показало, что для мольного объема воды в гидратной оболочке наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры, чем для чистой воды (рис. 3). Такой результат свидетельствует о том, что электрострикционное сжатие воды оказывает более сильное воздействие на ее структуру, чем простое увеличение давления. Можно предполагать, что причина может быть связана с изменением диэлектрической проницаемости воды вблизи ионов. Как видно из рис. 3, изменение среднего давления при температуре 298,15 К в гидратных сферах ионов хлорида натрия по сравнению с чистой водой составляет величину порядка 625 атмосфер для хлорида магния.



ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что надежные данные плотности, теплоемкости и скорости ультразвука в растворах, а также использование корректных термодинамических соотношений позволяют определять количественные параметры сольватации в весьма широком температурном диапазоне. Кроме того, использование рассмотренной выше модели приводит к выводу о том, что единственным приемлемым решением для такой модели будет такое решение, в котором числа сольватации и молярная адиабатическая сжимаемость не зависят от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onori G. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**. – P. 510 – 516.
2. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // J. Solut. Chem. – 2006. – **35**. – P. 1477 – 1491.
3. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. // J. Solut. Chem. – 2007. – **36**. – P. 853 – 868.
4. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. // Electrochim. Acta. – 2009. – **54**. – P. 6455 – 6463.
5. Афанасьев В.Н., Устинов А.Н. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн. – 2008. – **51**. – С. 3 – 11.
6. Афанасьев В.Н., Устинов А.Н. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 912 – 919.
7. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 212 – 223.
8. Afanas'ev V.N. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – (in press).
9. Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P. // J. Solut. Chem. – 1987. – **16**. – P. 269 – 283.
10. Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J. // J. Solut. Chem. – 1986. – **15**. – P. 989 – 1002.
11. Zaitsev I.D., Aseev G.G. Physical-Chemical Properties of Binary and Multicomponent Solutions of Inorganic Substances. – М.: Khimia, 1988.