

УДК 541.8:532.1

ВЕРИФИКАЦИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ РАЗБАВЛЕННЫХ ДО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов

(Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая 1;
e-mail: vna@isc-ras.ru)

На основании литературных данных по плотности, теплоемкости и скорости распространения ультразвука проведено исследование сольватационных параметров водных растворов сильных электролитов. С использованием корректных термодинамических соотношений при изменении температуры от 278,15 до 323,15 К определены такие количественные параметры сольватации, как числа гидратации (h), молярная адиабатическая сжимаемость гидратных образований (βV_h), объем (V_{1h}) и сжимаемость (β_{1h}) воды в гидратных оболочках ионов и другие. Показано, что величины h и $\beta_h V_h$ не зависят от температуры в исследованном интервале условий, а электрострикционное сжатие около ионов оказывает более сильное влияние на ее структуру, чем простое изменение давления.

Ключевые слова: числа гидратации, сжимаемость гидратных комплексов, граница полной сольватации.

Введение

К настоящему времени накоплен огромный как теоретический, так и экспериментальный материал, связанный с процессами сольватации в растворах электролитов. К сожалению, несмотря на обилие работ по данному вопросу, до настоящего времени отсутствует строго обоснованная модель структуры растворов [1]. В качестве примеров исследований, посвященных определению параметров сольватации, можно привести работы, базирующиеся на компьютерном моделировании [2], инфракрасной спектроскопии [3, 4] и ядерном магнитном резонансе [5], однако данные, полученные с их помощью, весьма противоречивы [6]. Все эти работы основаны на связи между изменением какого-либо экспериментально определяемого свойства раствора и процессом сольватации. Не является исключением и используемый в данной работе метод адиабатического сжатия, в котором процесс сольватации характеризуется изменением молярной адиабатической сжимаемости раствора. Однако сравнение результатов, полученных методом адиабатического сжатия и другими методами, не вполне правомерно, поскольку, во-первых, авторы данных работ основываются на концепции о независимости чисел гидратации от концентрации электролита, а во-вторых, использованные авторами методы позволяют определять числа гидратации лишь для ближайшего окружения ионов. В наших работах [7–9] убедительно показано, что в водных

растворах электролитов имеет место экспоненциальная зависимость чисел сольватации от концентрации растворенного вещества. Кроме того, метод адиабатического сжатия позволяет исследовать не только первую, но и последующие сольватные оболочки, чем объясняется получение с его помощью довольно больших значений чисел сольватации. Несмотря на эти обстоятельства, в одной из ранних работ [10], посвященной определению чисел сольватации по адиабатической сжимаемости растворов, было показано, что эти данные могут быть вполне согласованы с результатами работ по нейтронному и рентгеновскому рассеянию, но только при условии, что измерения проводятся при сопоставимых концентрациях.

Модель раствора

Определение параметров сольватации проводилось в рамках подхода, использованного в работах [7, 8]. Предполагалось, что мольный объем раствора описывается выражением вида:

$$V_m = (x_1 - hx_2)V_1^* + x_2 V_h, \quad (1)$$

в котором V_m – мольный объем раствора; V_1^* – объем моля «свободного» растворителя (не вошедшего в гидратные сферы стехиометрической смеси ионов); V_h – объем моля гидратных комплексов; x_1 и x_2 – мольные доли растворителя и растворенного

вещества соответственно; h – число гидратации. Как видно из уравнения (1), используемая нами теория не содержит предположения об идеальности раствора, поскольку в идеальном растворе его объем равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества. Метод основан на адиабатической сжимаемости водных растворов электролитов, предполагающей уменьшение сжимаемости с ростом концентрации растворенного вещества. В приведенном уравнении основное предположение связано с тем, что все свойства растворителя, не включенного в гидратную сферу, являются такими же, как и в чистом растворителе.

Продифференцировав выражение (1) по давлению p в условиях постоянства энтропии раствора $S_m = \text{const}$ и пренебрегая зависимостью числа гидратации от давления, получим выражение для молярной адиабатической сжимаемости раствора:

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

в котором

$\beta_S V_m = -(\partial V_m / \partial p)_{S_m}$ – молярная адиабатическая сжимаемость раствора,

$\beta_1 V_1^* = -(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ – молярная адиабатическая сжимаемость свободного растворителя,

$\beta_h V_h = -(\partial V_h / \partial p)_{S_m}$ – молярная адиабатическая сжимаемость сольватных комплексов.

В работе [10] было сделано допущение о равенстве значений молярной адиабатической сжимаемости свободного и чистого растворителей $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} = (\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$. Однако очевидно, что эти величины определяются при разных условиях. Для величины $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$ выполнялось постоянство энтропии раствора $S_m = \text{const}$, а для величины $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_1^*}$ – постоянство энтропии растворителя $S_1^* = \text{const}$. Поскольку равновесное состояние системы определяется набором независимых переменных (T, P, x_2) , а энтропия раствора является функцией от этих переменных, то очевидно, что каждому составу раствора будет соответствовать своя энтропия. Все выше изложенное ставит под сомнение возможность замены сжимаемости растворителя, не вошедшего в гидратные сферы, сжимаемостью чистой воды, что в свою очередь вызывает сомнение в справедливости результатов, полученных методом адиабатической сжимаемости. Следовательно, для получения корректных результатов необходимо решить проблему определения величины $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$. Вычисление этой производной сопряжено с некоторыми трудностями, так как она не может быть определена непосредственно

по «экспериментальным» данным методом Ньютона–Лапласа. 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^* [11]. Использование метода якобианов предполагает, что все величины, входящие в производную $-(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, должны быть функциями от новых переменных p и S_1^* при постоянной концентрации электролита. Если для величин V_1^* и p не вызывает сомнения наличие зависимости между ними и новыми переменными p и S_1^* , то ответ на вопрос о том, является ли энтропия раствора функцией от энтропии чистого растворителя, далеко не столь очевиден. Чтобы избежать некорректного применения метода якобианов, выполним переход от переменных S_1^* и S_m в два этапа. На первом – переход от адиабатической сжимаемости растворителя в условиях постоянства энтропии раствора к его молярной изотермической сжимаемости $-(\partial V_1^* / \partial p)_T$ при постоянной концентрации электролита. Очевидно, что в этом случае все величины, входящие в производную $(\partial V_1^* / \partial p)_{S_m}$, будут являться функциями только температуры и давления (при $x_2 = \text{const}$) и, следовательно, можно применять метод якобианов

$$\begin{aligned} (\partial V_1^* / \partial p)_{S_m} &= \frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(P, S_m)} = \\ &= \frac{\frac{\partial(V_1^*, S_m)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, S_m)}{\partial(p, T)}} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^* / \partial p)_T & (\partial V_1^* / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p / \partial p)_T & (\partial p / \partial T)_p \\ (\partial S_m / \partial p)_T & (\partial S_m / \partial T)_p \end{vmatrix}} = \\ &= \frac{(\partial V_1^* / \partial p)_T \times (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial V_1^* / \partial T)_p \times (\partial S_m / \partial p)_T}{(\partial p / \partial p)_T \times (\partial S_m / \partial T)_p - (\partial p / \partial T)_p \times (\partial S_m / \partial p)_T}. \quad (3) \end{aligned}$$

Последнее выражение может быть значительно упрощено. Поскольку свободная энергия Гиббса является функцией состояния, а ее дифференциал для закрытой системы (не обменивающейся веществом с окружающей средой)

$$dG = -SdT + Vdp$$

является полным дифференциалом, должно выполняться одно из соотношений Максвелла $-(\partial S_m / \partial p)_T = (\partial V_m / \partial T)_p$. Кроме того, величина $(\partial p / \partial T)_p$ будет равна нулю, а величина $(\partial p / \partial p)_T$ – единице. С уче-

том этих обстоятельств выражение (3) может быть записано в виде:

$$(\partial V_1^*/\partial p)_{S_m} = \partial V_1^*/\partial p_T + \frac{(\partial V_1^*/\partial T)_p \times (\partial V_m/\partial T)_p}{(\partial S_m/\partial T)_p}. \quad (4)$$

Заметим, что производная $-(\partial V_1^*/\partial p)_T$ в соотношении (4) может быть интерпретирована как молярная изотермическая сжимаемость чистого растворителя, поскольку все входящие в нее величины: объем V_1^* , давление p и температура T такие же, как и для чистого растворителя. На втором этапе перейдем от изотермической сжимаемости чистого растворителя к его адиабатической сжимаемости, снова воспользовавшись методом якобианов:

$$(\partial V_1^*/\partial p)_{S_1^*} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\partial(V_1^*, S_1^*)}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S_1^*)} = \frac{\begin{vmatrix} (\partial V_1^*/\partial p)_T & (\partial V_1^*/\partial T)_p \\ (\partial S_1^*/\partial p)_T & (\partial S_1^*/\partial T)_p \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\partial p/\partial p)_T & (\partial p/\partial T)_p \\ (\partial S_1^*/\partial p)_T & (\partial S_1^*/\partial T)_p \end{vmatrix}} = \frac{(\partial V_1^*/\partial p)_T \cdot (\partial S_1^*/\partial T)_p - (\partial V_1^*/\partial T)_p \cdot (\partial S_1^*/\partial p)_T}{(\partial p/\partial p)_T \cdot (\partial S_1^*/\partial T)_p - (\partial p/\partial T)_p \cdot (\partial S_1^*/\partial p)_T}. \quad (5)$$

Уравнение (5) тоже может быть существенно упрощено с учетом того обстоятельства, что одно из соотношений Максвелла выполняется и для чистого растворителя, величины $(\partial p/\partial T)_p$ и $(\partial p/\partial p)_T$ равны нулю и единице соответственно

$$(\partial V_1^*/\partial p)_T = (\partial V_1^*/\partial p)_{S_1^*} - \frac{(\partial V_1^*/\partial T)_p^2}{(\partial S_1^*/\partial T)_p}. \quad (6)$$

Подставив соотношение (6) в уравнение (4), получим искомое выражение, связывающее 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^* :

$$-(\partial V_1^*/\partial p)_{S_m} = -(\partial V_1^*/\partial p)_{S_1^*} + (\partial V_1^*/\partial T)_p \times \left[\frac{(\partial V_1^*/\partial T)_p}{(\partial S_1^*/\partial T)_p} - \frac{(\partial V_m/\partial T)_p}{(\partial S_m/\partial T)_p} \right]. \quad (7)$$

Частные производные, входящие в уравнение (7), можно интерпретировать как величины, определяемые опытным путем: $\alpha_1^* = (1/V_1^*)(\partial V_1^*/\partial T)_p$ – коэффициент теплового расширения растворителя, $\alpha_m = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_p$ – коэффициент теплового расширения раствора, определяемые по температурным зависимостям растворителя и раствора; $C_{1,p}^* = T(\partial S_1^*/\partial T)_p$ – изобарная теплоемкость растворителя и $C_{m,p}^* = T(\partial S_m/\partial T)_p$ – изобарная теплоемкость раствора, определяемые при calorиметрических исследованиях, а $\beta_1^* = (1/V_1^*)(\partial V_1^*/\partial p)_{S_1^*}$ – коэффициент адиабатической сжимаемости чистого растворителя, получаемый по уравнению Ньютона–Лапласа

$$\beta_S = (1/\rho U^2),$$

в котором U – скорость распространения ультразвука, ρ – плотность, то уравнение (7) может быть переписано в виде (8)

$$\beta_1 V_1^* = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]. \quad (8)$$

С учетом вышеизложенного выражение (2) может быть преобразовано:

$$\beta_S V_m = (x_1 - hx_2) \times \beta_1^* V_1^* + (x_1 - hx_2) \cdot \alpha_1^* V_1^* T \times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right] + x_2 \times \beta_h V_h, \quad (9)$$

где $\beta_S V_m = -(\partial V_m/\partial p)_{S_m}$ – молярная адиабатическая сжимаемость раствора, $\beta_1^* V_1^*$ – молярная адиабатическая сжимаемость чистого растворителя, $\beta_h V_h = -(\partial V_h/\partial p)_{S_m}$ – молярная адиабатическая сжимаемость гидратных комплексов, а отношение теплоемкости к мольному объему для чистого растворителя и раствора может быть представлено как

$$\sigma_1^* = C_{1,p}^*/V_1^* \text{ и } \sigma_m = C_{m,p}^*/V_m.$$

Подставив полученное соотношение (9) в уравнение для кажущейся сжимаемости растворенного вещества и введя новую переменную $Y_{K,S}$, описываемую выражением (10)

$$Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - (x_1/x_2) \alpha_1^* V_1^* T \times \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right), \quad (10)$$

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

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

Переменная $\beta_1 V_1^*$ в уравнении (11) характеризует молярную адиабатическую сжимаемость «свободного» растворителя в условиях постоянства энтропии раствора, $Y_{K,S}$ – кажущуюся молярную сжимаемость с поправкой

$$\frac{x_1}{x_2} \times \alpha_1^* V_1^* T \times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right].$$

Можно показать, что величина $Y_{K,S}$ является производной кажущегося мольного объема растворенного вещества по давлению в условиях постоянства энтропии раствора. Дифференцирование по давлению известного выражения для кажущегося объема растворенного вещества позволяет записать величину $-(\partial\phi_V/\partial p)_{S_m}$ в виде:

$$-(\partial\phi_V/\partial p)_{S_m} = -\frac{1}{x_2} (\partial V_m/\partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2} (\partial V_1^*/\partial p)_{S_m}. \quad (12)$$

Выражение для кажущейся адиабатической сжимаемости, записанное в частных производных, имеет вид:

$$\phi_{K,S} = -\frac{1}{x_2} (\partial V_m/\partial p)_{S_m} + \frac{x_1}{x_2} (\partial V_1^*/\partial p)_{S_m}. \quad (13)$$

Сравнение (12) и (13) показывает, что вся разница между ними заключается в том, что в правой части уравнения (12) находится производная $-(\partial V_1^*/\partial p)_{S_m}$, а в правой части уравнения (13) находится производная $-(\partial V_1^*/\partial p)_{S_1^*}$. Между тем эти величины, как было показано ранее в (8), различаются на слагаемое

$$\alpha_1^* V_1^* T \times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right].$$

Следовательно, производная кажущегося мольного объема растворенного вещества связана с его кажущейся адиабатической сжимаемостью выражением (14):

$$-(\partial\phi_V/\partial p)_{S_m} = \phi_{K,S} - \frac{x_1}{x_2} \alpha_1^* V_1^* T \times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_m}{\sigma_m} \right]. \quad (14)$$

Сравнение уравнений (11) и (14) позволяет сделать вывод о том, что

$$Y_{K,S} = -(\partial\phi_V/\partial p)_{S_m} \text{ и тогда}$$

$$-(\partial\phi_V/\partial p)_{S_m} = -h\beta_1 V_1^* + \beta_h V_h. \quad (15)$$

Согласно используемым нами представлениям, величина молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов представляет собой сумму величин молярной адиабатической сжимаемости стехиометрической смеси ионов электролита без гидратных оболочек ($\beta_{2h} V_{2h}$) и воды в гидратных сферах ($\beta_{1h} V_{1h}$):

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

Поскольку кажущийся мольный объем определяется выражением

$$\phi_V = (V_m - x_1 V_1^*)/x_2, \quad (17)$$

то, подставив выражение (1) в (17), получим уравнение для определения мольного объема гидратного комплекса:

$$\phi_V = -hV_1^* + V_h. \quad (18)$$

Так как мольный объем гидратного комплекса можно разложить на мольный объем стехиометрической смеси ионов электролита без гидратной оболочки V_{2h} и мольный объем воды в гидратной сфере V_{1h} (с учетом того, что h – число молекул воды в гидратной сфере)

$$V_h = V_{2h} + hV_{1h}, \quad (19)$$

то, введя выражение (19) в соотношение (18), получим уравнение, позволяющее определить мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки (V_{2h}) и мольный объем гидратной воды (V_{1h}):

$$\phi_V = V_{2h} - h(V_1^* - V_{1h}), \quad (20)$$

где величина $(V_1^* - V_{1h})$ определяет объемное сжатие воды в гидратной сфере. Таким образом, использование уравнения (16) совместно с (20) дает возможность определить коэффициент сжимаемости стехиометрической смеси ионов (β_{2h}) и, что особенно важно, коэффициент сжимаемости и мольный объем растворителя в гидратных сферах (β_{1h} , V_{1h}).

Из-за высокого давления в гидратных оболочках растворенного вещества увеличение температуры слабо сказывается на молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов, именно поэтому целесообразно исследовать не концентрационную зависимость $\beta_S V_m$ при постоянной температуре, а зависимость кажущейся молярной сжимаемости ($\phi_{K,S}$) от температуры при фиксированных значениях концентрации растворенного вещества. Так как в данной работе функция $Y_{K,S}$ аналогична кажущейся молярной сжимаемости, а переменная $\beta_1 V_1^*$ является моляр-

ной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя в растворе, то для определения h исследовалась зависимость $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$ при фиксированной концентрации растворенного вещества.

Определение параметров сольватации электролитных систем

В работах [7–11] было показано, что если величины h и $\beta_h V_h$ не зависят от температуры, то должна иметь место линейная зависимость функции $-(\partial \phi_V / \partial p)_{S_m}$ от переменной $\beta_1 V_1^*$, а число гидратации определяется путем дифференцирования величины $-(\partial \phi_V / \partial p)_{S_m}$ по сжимаемости свободного растворителя при постоянной концентрации:

$$h = \frac{d\left(\frac{\partial \phi_V}{\partial p}\right)_{S_m}}{d(\beta_1 V_1^*)} \quad (21)$$

Следует отметить, что выражение (21) справедливо лишь до границы полной сольватации. После этой границы значения h следует определять из соотношения $h = x_1 / x_2$. В данной работе мы использовали концентрационный интервал, не превышающий эту границу, поэтому применение соотношения (21) было вполне обосновано.

Известно, что молярная адиабатическая сжимаемость ($\beta_S V_m$) водных растворов NaNO₃, KI, NaCl, KCl, MgCl₂, MgSO₄ в воде понижается до границы

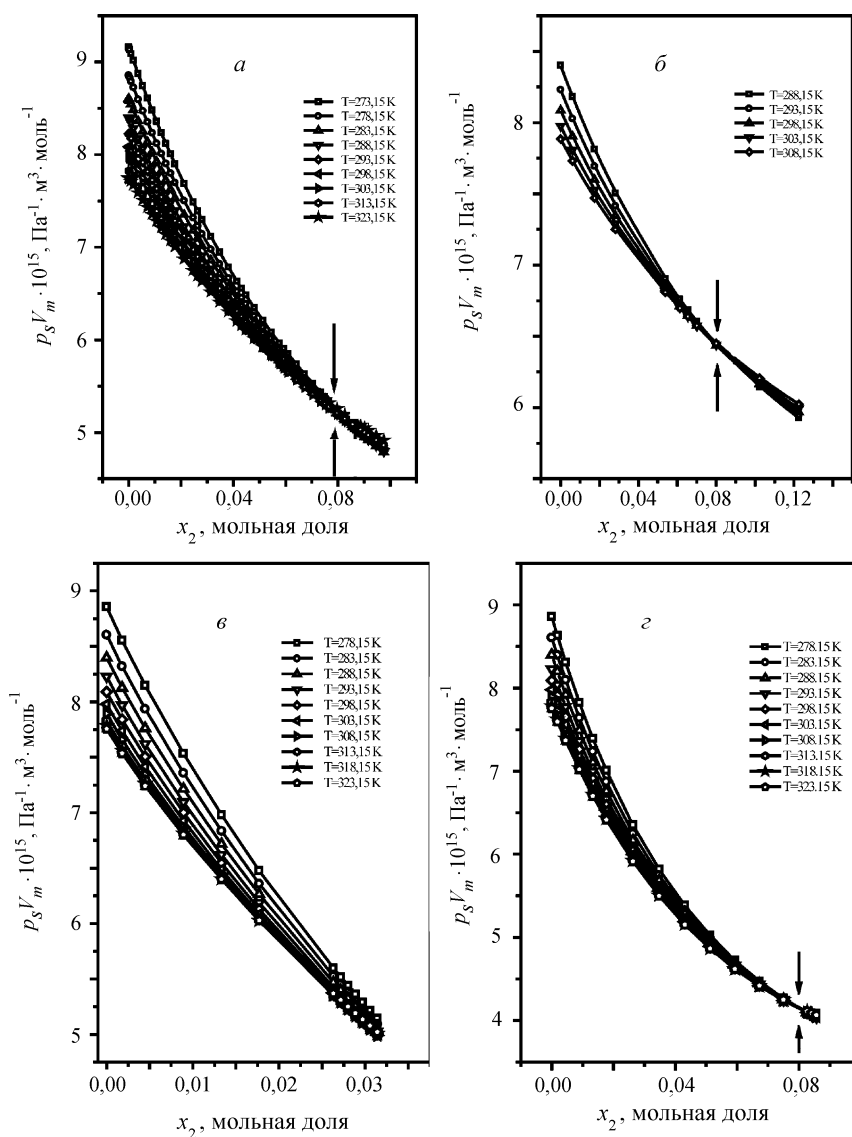


Рис. 1. Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости при различных значениях температуры для водных растворов: а – NaCl, б – KI, в – MgSO₄, г – MgCl₂

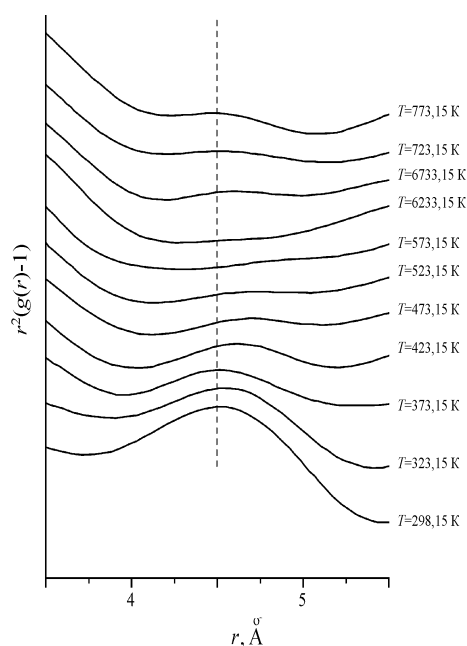


Рис. 2. Температурная зависимость парных корреляционных функций воды при давлении 1000 атм. [13]

полной сольватации при возрастании температуры и концентрации электролита (рис. 1). Влияние этих факторов на сжимаемость раствора может быть выражено через колебательный и конфигурационный вклады по аналогии с температурной зависимостью сжимаемости воды:

$$\beta_S V_m = (\beta_S V_m)_{\text{виб}} + (\beta_S V_m)_{\text{конф}}, \quad (22)$$

где $(\beta_S V_m)_{\text{виб}}$ – колебательный вклад, обусловленный межмолекулярными тепловыми колебаниями, а $(\beta_S V_m)_{\text{конф}}$ – конфигурационный вклад, связанный, согласно двухструктурной модели Холла, со смещением равновесия между пространственной структурой воды (с тетраэдрической координацией) и плотноупакованной фазой. С повышением температуры колебательный вклад в $\beta_S V_m$ растет из-за теплового расширения, что приводит к увеличению сжимаемости, а конфигурационный – уменьшается вследствие сдвига равновесия в сторону более плотной упаковки, что приводит к уменьшению сжимаемости. При низких значениях температуры основную роль играет второй процесс. Следовательно, до границы полной сольватации понижение молярной сжимаемости раствора в изученной области температур обусловлено доминирующей ролью конфигурационного вклада [12]. На рис. 1 показано, что граница полной сольватации для водных растворов NaCl, KI и MgCl₂ достигается при концентрации $x_2 = 0,08$, где зависимости $\beta_S V_m = f(x_2)$ при разных значениях температуры пересекают-

ся в одной точке, а граница полной гидратации для MgSO₄ не достигается.

Следует отметить, что сжимаемость воды имеет ряд специфических особенностей, связанных со структурными преобразованиями сетки водородных связей, которые отражаются на сжимаемости гидратных сфер ионов. Одна из них определяется температурной зависимостью коэффициента сжимаемости воды, имеющей минимум в области 338,15 К (β_S), другая связана с минимумом молярной адиабатической сжимаемости в области 329,15 К ($\beta_S V_m$). Последняя проявляется при изучении температурной зависимости функции радиального распределения при высоких значениях давления (рис. 2), когда на смену разрушению тетраэдрической структуры воды при повышении температуры (уменьшение пика 4,5 Å) происходит ее стабилизация (увеличение пика при $T > 573,15$ К) [13].

Мы полагаем, что этот эффект может проявляться не только в сверхкритических условиях. Это может иметь место в гидратных сферах ионов и вблизи нормальных значений температуры. Электрострикция, обеспечивающая высокое давление вокруг иона, уменьшает вероятность образования тетраэдрической структуры воды, и необходимо значительное повышение кинетической энергии молекул растворителя, чтобы вновь реализовалась тетраэдрическая структура. Это может сопровождаться дополнительным увеличением мольного объема воды в гидратной сфере при повышении температуры, что и наблюдается на зависимости $V_{1h} = f(T)$ в водных растворах (рис. 3).

Проведенный нами тщательный анализ литературных данных [14–17] по плотности, теплоемкости и скорости ультразвука в водных растворах хлорида натрия, хлорида и иодида калия, нитрата натрия, хлорида и сульфата магния показал, что зависимость $-(\partial \phi_r / \partial p)_{S_m} = f(\beta_1 V_1^*)$ является линейной до температуры 323,15 К (рис. 4, а–з).

Рассчитанные по уравнению (15) значения чисел гидратации, адиабатической сжимаемости гидратных образований и коэффициента линейной корреляции приведены в табл. 1. 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 перекрытием гидратных сфер ионов при увеличении концентрации соли. Концентрационная зависимость чисел гидратации описывается экспоненциальной функцией

$$h = h_0 \exp(-kx_2), \quad (23)$$

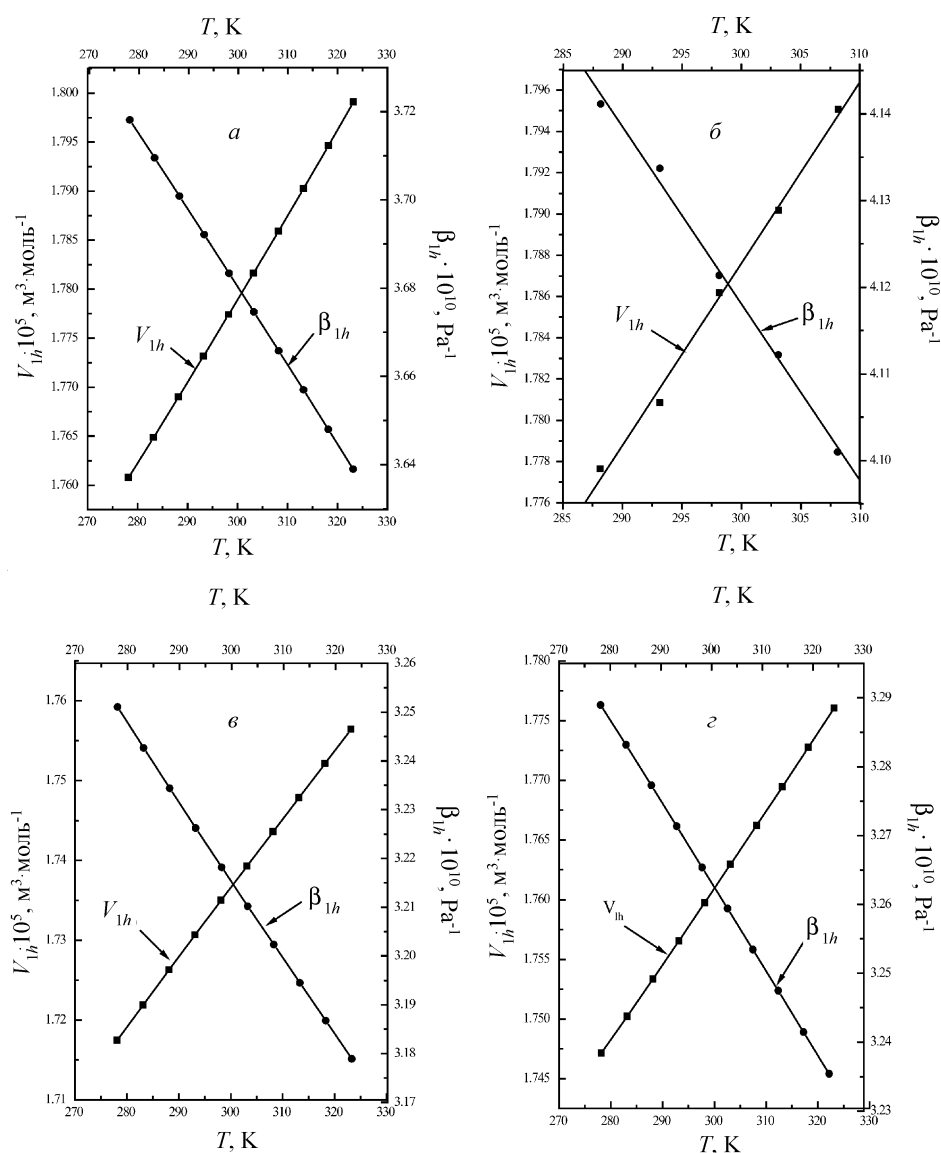


Рис. 3. Температурные зависимости мольного объема V_{1h} и коэффициента сжимаемости β_{1h} воды в гидратных комплексах: а – NaCl, б – KI, в – MgSO₄, г – MgCl₂

где h_0 – число гидратации при бесконечном разбавлении, k – константа, определяющая зависимость числа гидратации от концентрации электролита. Значения, полученные нами для исследованных растворов, приведены ниже.

	NaCl	KCl	NaNO ₃	KI	MgCl ₂	MgSO ₄
h_0	24,43	21,01	26,14	22,71	32,43	39,16
k	9,99	10,85	11,85	8,26	13,60	13,89

Как видно из экспериментальных зависимостей логарифма чисел гидратации от мольной доли растворенного вещества, представленных на рис. 5, выбор экс-

поненциальной функции для описания концентрационной зависимости чисел гидратации был вполне обоснован. Молярная адиабатическая сжимаемость стехиометрической смеси ионов $\beta_{2h}V_{2h}$ без гидратных оболочек и адиабатическая сжимаемость воды в гидратных оболочках $\beta_{1h}V_{1h}$ определялись при помощи 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. На рис. 6 представлены линейные зависимости функции $\beta_h V_h$ от числа гидратации с коэффициентами линей-

Таблица 1

Концентрационная зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$, чисел гидратации h и коэффициента линейной корреляции $R_{\text{кор}}$ для водных растворов NaCl, KCl, KI, NaNO₃, MgSO₄, MgCl₂

m , мол кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·мол ⁻¹	h	$R_{\text{кор}}$
NaCl			
0,001	15,718	25,28	-0,9996
0,002	15,702	25,26	-0,9996
0,005	15,667	25,21	-0,9996
0,01	15,621	25,14	-0,9996
0,02	15,547	25,04	-0,9997
0,05	15,369	24,78	-0,9997
0,1	15,119	24,42	-0,9998
0,2	14,686	23,80	-0,9998
0,3	14,297	23,24	-0,9998
0,4	13,936	22,72	-0,9999
0,5	13,598	22,23	-0,9999
0,6	13,277	21,77	-0,9999
0,7	12,972	21,33	-0,9999
0,8	12,680	20,90	-0,9999
0,9	12,402	20,49	-0,9999
1,0	12,134	20,10	-0,9998
1,2	11,630	19,36	-0,9998
1,4	11,162	18,67	-0,9998
1,5	10,940	18,34	-0,9997
1,6	10,726	18,02	-0,9997
1,8	10,320	17,42	-0,9996
2,0	9,939	16,85	-0,9996
2,2	9,582	16,31	-0,9995
2,4	9,246	15,80	-0,9995
2,5	9,086	15,56	-0,99934
2,6	8,930	15,32	-0,9993
2,8	8,632	14,87	-0,9993
3,0	8,351	14,43	-0,9992
3,2	8,084	14,03	-0,9991
3,4	7,833	13,64	-0,9990
3,5	7,712	13,45	-0,9990
3,6	7,594	13,27	-0,9990
3,8	7,367	12,91	-0,9989
4,0	7,152	12,58	-0,9988
4,2	6,948	12,25	-0,9987
4,4	6,753	11,95	-0,9987
4,5	6,659	11,80	-0,9987
4,6	6,567	11,65	-0,9986
4,8	6,391	11,37	-0,9986
5,0	6,222	11,10	-0,9985

Продолжение табл. 1

m , мол кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·мол ⁻¹	h	$R_{\text{кор}}$
КСI			
0,6	11,700	18,83	-0,99935
0,8	11,188	18,08	-0,99948
1	10,678	17,34	-0,99955
1,5	9,582	15,73	-0,99973
2	8,631	14,31	-0,99983
2,5	7,815	13,09	-0,99991
3	7,105	12,00	-0,99995
3,5	6,480	11,05	-0,99998
4	5,946	10,22	-1
KI			
0,343	16,315	22,59	-0,9985
0,987	14,014	19,60	-0,9992
1,613	12,726	17,86	-0,9997
3,161	10,125	14,34	-0,9997
3,622	9,440	13,42	-0,9997
3,887	9,144	13,01	-0,9996
4,181	8,805	12,54	-0,9997
NaNO ₃			
0,24011	16,867	25,21	-0,9999
0,49023	15,779	23,67	-0,9998
0,75099	14,701	22,14	-0,9997
1,02308	13,732	20,75	-0,9996
1,30727	12,818	19,43	-0,9995
1,60438	11,969	18,18	-0,9996
1,9153	11,141	16,98	-0,9997
2,24104	10,449	15,93	-0,9998
2,58266	9,768	14,90	-0,9999

Окончание табл. 1

m , мол кг ⁻¹	$\beta_h V_h \cdot 10^{14}$, Па ⁻¹ ·м ³ ·мол ⁻¹	h	$R_{\text{кор}}$
MgSO ₄			
0,25	19,410	38,88	-0,9989
0,5	17,696	35,77	-0,9989
0,75	16,427	33,49	-0,9989
1,0	15,343	31,56	-0,9988
1,5	13,513	28,30	-0,9985
1,55	13,350	28,01	-0,9985
1,6	13,191	27,72	-0,9984
1,65	13,034	27,44	-0,9984
1,7	12,881	27,16	-0,9984
1,75	12,731	26,89	-0,9983
1,8	12,583	26,62	-0,9983
MgCl ₂			
0,1	16,975	32,35	-0,9991
0,25	16,352	31,15	-0,9993
0,5	15,263	29,22	-0,9996
0,75	14,131	27,32	-0,9998
1,0	13,050	25,52	-1
1,5	11,166	22,36	-1
2,0	9,660	19,78	-1
2,5	8,461	17,66	-1
3,0	7,493	15,91	-1
3,5	6,700	14,43	-1
4,0	6,041	13,18	-1
4,5	5,490	12,11	-1

ной корреляции не хуже, чем $R_{\text{кор}} \geq 0,9997$, что подтверждает наше положение о независимости величин $\beta_{2h}V_{2h}$ и $\beta_{1h}V_{1h}$ от концентрации. Изотермы кажущегося мольного объема $\varphi_V = f(h)$, представленные на рис. 7, а–г, соответствуют уравнению (20), в котором величина $(V_1^* - V_{1h})$ – объемное сжатие воды в

гидратной сфере, V_{2h} – мольный объем стехиометрической смеси ионов без гидратных сфер, а символ V_{1h} обозначает мольный объем гидратной оболочки. Как видно из рис. 6, кажущийся мольный объем линейно зависит от величины h ($R_{\text{кор}} \geq 0,999$). На основании этого факта можно сделать вывод о том, что

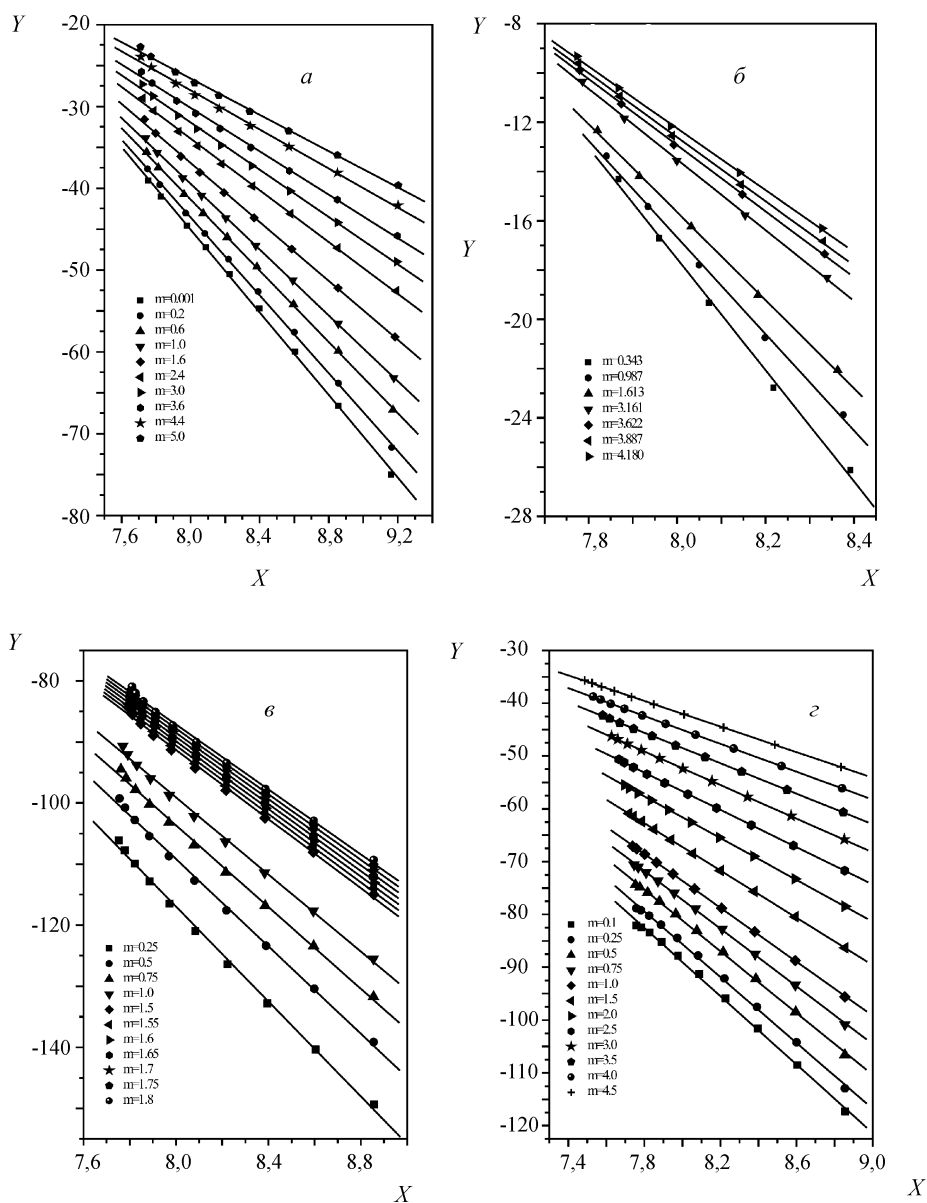


Рис. 4. Линейная зависимость функции $Y_{K,S}$ от молярной адиабатической сжимаемости свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$ при разных значениях концентрации для водных растворов: а – NaCl; б – KI; в – MgSO₄; г – MgCl₂.
 Ось Y – $(-\partial \phi_V / \partial p)_{S,m} \cdot 10^{15}$, Па⁻¹·м³·моль⁻¹; ось X – $\beta_1 V_1^* \cdot 10^{15}$, Па⁻¹·м³·моль⁻¹.

величины V_{2h} и V_{1h} не зависят от концентрации электролита, а концентрационная зависимость кажущегося мольного объема определяется изменением чисел гидратации при изменении концентрации соли. С ростом температуры наблюдается увеличение мольного объема гидратной 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 (16) и (20) позволяет вычислять такие количественные параметры сольватации, как

сжимаемость стехиометрической смеси ионов β_{2h} и, что особенно важно, сжимаемость β_{1h} , а также мольный объем растворителя в гидратных сферах. Температурные зависимости величин V_{1h} и β_{1h} показаны на рис. 7, а–г, а численные данные по основным объемным свойствам гидратного комплекса в табл. 2. Представляло интерес произвести сопоставление температурных зависимостей мольного объема воды в сольватной оболочке и мольных объемов чистой воды при разных значениях давления, поскольку такое сопоставление дает возможность оценки взаимодействий между растворенным веществом и растворите-

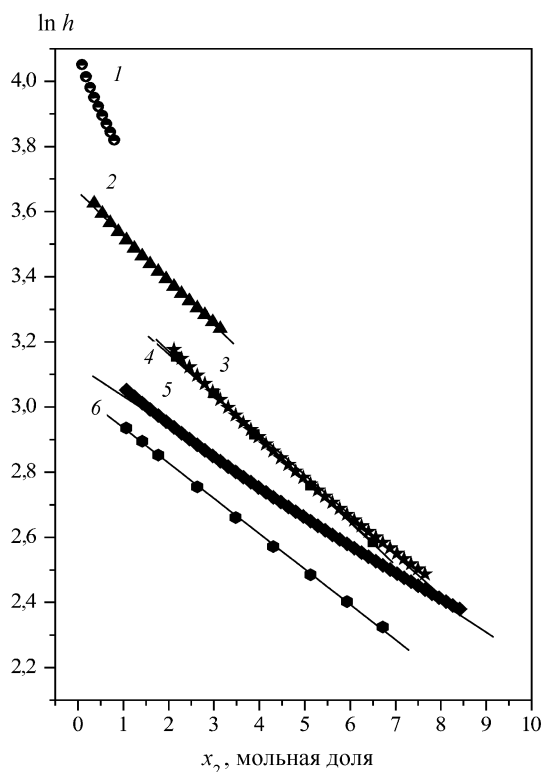


Рис. 5. Концентрационная зависимость чисел гидратации для водных растворов: 1 – Na₂SO₄, 2 – MgSO₄, 3 – MgCl₂, 4 – CaCl₂, 5 – NaCl, 6 – KCl

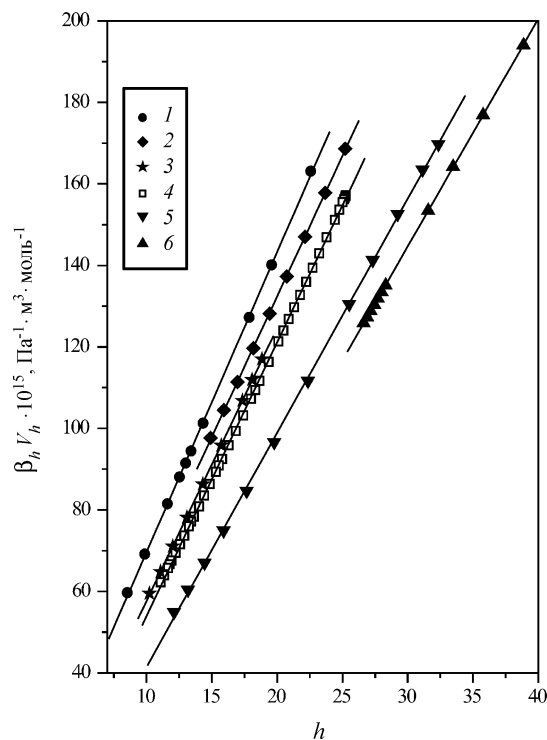


Рис. 6. Зависимость молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов от чисел гидратации в водных растворах: 1 – KI, 2 – NaNO₃, 3 – KCl, 4 – NaCl, 5 – MgCl₂, 6 – MgSO₄

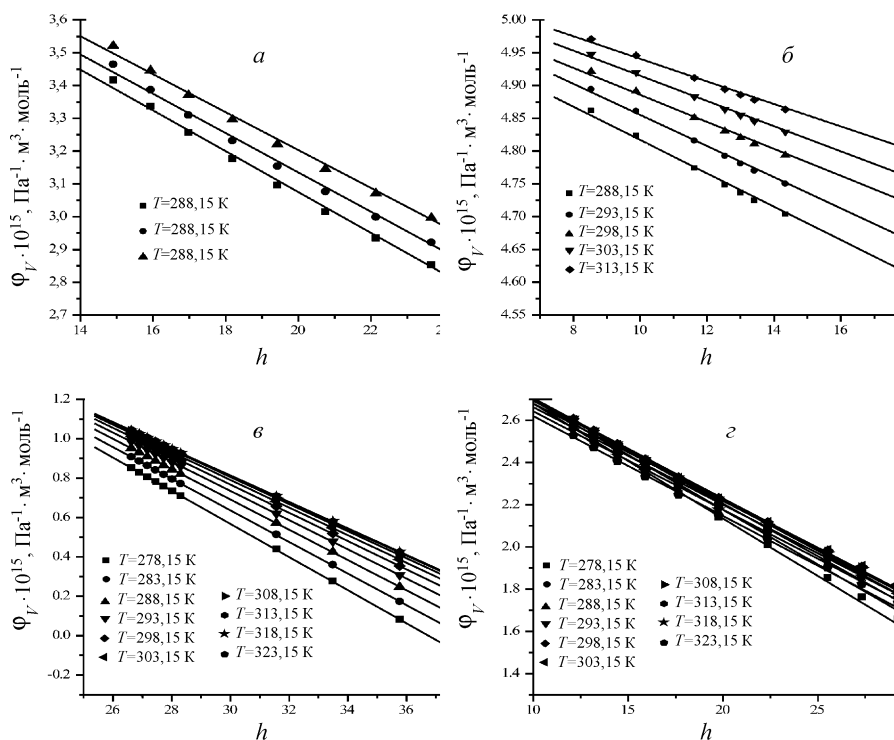


Рис. 7. Зависимость кажущегося молярного объема растворенного вещества φ_V от чисел сольватации для водных растворов: а – NaNO₃, б – KI, в – MgSO₄, г – MgCl₂

Таблица 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

T, K	$(V_1^* - V_{1h}) \cdot 10^7, \text{ м}^3/\text{мол}$	$V_{1h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{мол}$	$\beta_{1h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$	$V_{2h} \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{мол}$	$\beta_{2h} \cdot 10^{10}, \text{ Па}^{-1}$
NaCl					
273,15	4,345	1,758	3,821	2,408	5,495
278,15	3,923	1,762	3,812	2,407	5,496
283,15	3,562	1,766	3,803	2,406	5,499
288,15	3,254	1,771	3,794	2,405	5,501
293,15	3,000	1,775	3,785	2,404	5,504
298,15	2,781	1,779	3,776	2,403	5,505
303,15	2,607	1,783	3,767	2,403	5,505
313,15	2,366	1,792	3,749	2,407	5,498
323,15	2,242	1,801	3,730	2,414	5,482
KCl					
283,15	3,459	1,767	3,787	3,365	2,748
288,15	3,182	1,771	3,778	3,372	2,742
293,15	2,946	1,775	3,770	3,376	2,739
298,15	2,743	1,779	3,761	3,377	2,738
303,15	2,593	1,783	3,753	3,379	2,737
308,15	2,481	1,787	3,744	3,380	2,736
KI					
288,15	2,539	1,778	4,141	5,071	6,850
293,15	2,372	1,781	4,134	5,092	6,822
298,15	2,056	1,786	4,121	5,091	6,823
303,15	1,920	1,790	4,112	5,107	6,802
308,15	1,720	1,795	4,101	5,113	6,794
NaNO ₃					
288,15	8,232	1,723	3,695	4,596	3,779
298,15	7,928	1,730	3,680	4,600	3,776
308,15	7,649	1,738	3,664	4,616	3,762
MgCl ₂					
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
MgSO ₄					
278,15	9,241	1,709	3,127	3,091	7,390
283,15	8,801	1,714	3,118	3,041	7,511
288,15	8,431	1,719	3,109	2,997	7,623
293,15	8,127	1,724	3,101	2,957	7,724
298,15	7,880	1,728	3,093	2,923	7,815
303,15	7,687	1,733	3,085	2,893	7,895
308,15	7,543	1,737	3,077	2,868	7,965

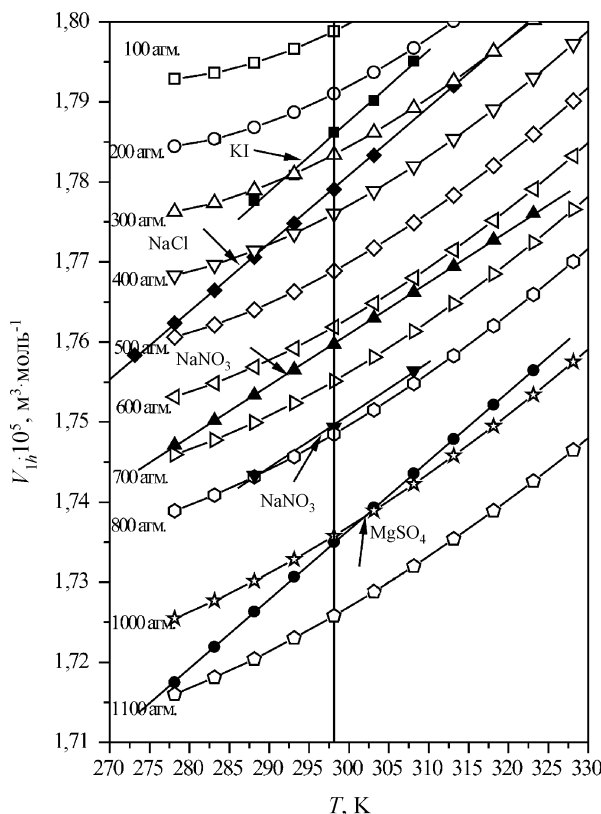


Рис. 8. Температурная зависимость мольного объема гидратной воды в растворах KI, NaCl, MgCl₂, NaNO₃, MgSO₄ и мольного объема чистой воды при разных значениях давления

лем. Проведенное сравнение показало, что для мольного объема воды в гидратной оболочке наблюдается более сильная зависимость от изменения температуры, чем для чистой воды (рис. 8). 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. 6, среднее давление при температуре 298,15 К в гидратных сферах ионов по сравнению с чистой водой составляет величину (в атмосферах)

NaCl	KCl	KI	MgCl ₂	MgSO ₄	NaNO ₃
360	358	270	625	1010	790

Верификация полученных значений чисел гидратации x_1 , Z_1 , V_h

Для того чтобы окончательно утвердился в правильности рассматриваемого подхода и прежде всего

до границы полной сольватации, была проведена дополнительная проверка описанного метода независимым способом, включающим определение раствора как совокупности гидратных комплексов растворенного вещества и растворителя. Уравнение (1) для мольного объема включает только формальные мольные доли (x_1 и x_2) растворителя и растворенного вещества. Истинные их значения (Z_1 и Z_2) могут быть получены только через формальные с учетом чисел сольватации (h), изменяющихся с концентрацией:

$$Z_1 = \frac{n_1 - hn_2}{n_1 - hn_2 + n_2} = \frac{x_1 - hx_2}{1 - hx_2}, \quad (24)$$

$$Z_2 = \frac{n_2}{n_1 - hn_2 + n_2} = \frac{x_2}{1 - hx_2}.$$

При этом мольный объем (V_m^H) и молярная сжимаемость раствора ($\beta_S V_m^H$) примут значения:

$$V_m^H = \frac{Z_1 \cdot M_1 + Z_2 (M_2 + hM_1)}{d}, \quad (25)$$

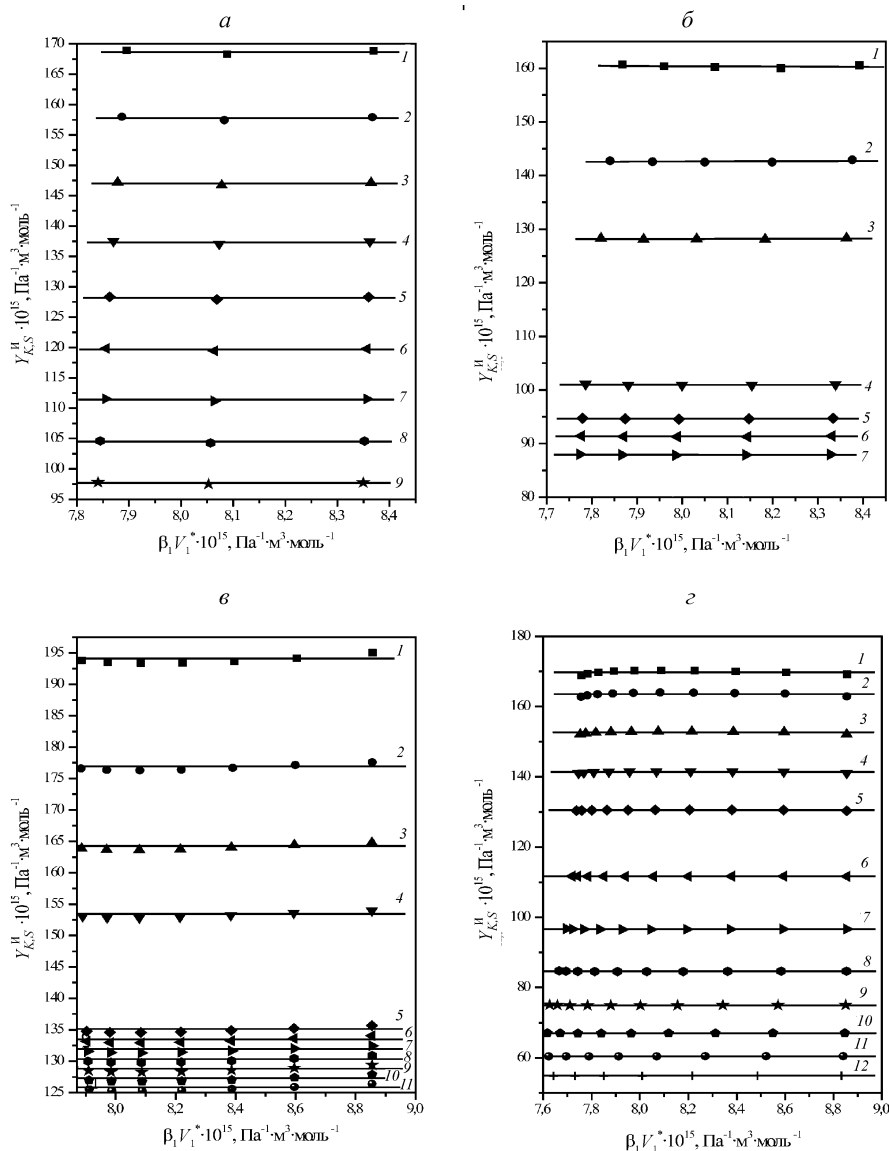


Рис. 9. Соотношение между функцией $Y_{K,S}^{II}$ и молярной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя $\beta_1 V_1^*$ (м) для водных растворов: а – NaNO_3 (1 – 0,240, 2 – 0,490, 3 – 0,751, 4 – 1,023, 5 – 1,307, 6 – 1,604, 7 – 1,915 м, 8 – 2,241, 9 – 2,583); б – KI (1 – 0,344, 2 – 0,987, 3 – 1,613, 4 – 3,161, 5 – 3,622, 6 – 3,887, 7 – 4,180); в – MgSO_4 (1 – 0,25, 2 – 0,5, 3 – 0,75, 4 – 1,0, 5 – 1,5, 6 – 1,55, 7 – 1,6, 8 – 1,65, 9 – 1,7, 10 – 1,75, 11 – 1,8); г – MgCl_2 (1 – 0,1, 2 – 0,25, 3 – 0,5, 4 – 0,75, 5 – 1,0, 6 – 1,5, 7 – 2,0, 8 – 2,5, 9 – 3,0, 10 – 3,5, 11 – 4,0, 12 – 4,5)

$$\beta_S V_m^{II} = \frac{Z_1 \beta_1 V_1^* + Z_2 \beta_h V_h}{d} \quad (26)$$

Тогда величина $\Phi_{K,S}^{II}$ запишется следующим образом:

$$\Phi_{K,S}^{II} = \frac{(Z_1 \beta_1 V_1^* + Z_2 \beta_h V_h - Z_1 \beta_1^* V_1^*)}{Z_2} \quad (27)$$

а величина $Y_{K,S}^{II}$

$$Y_{K,S}^{II} = \Phi_{K,S}^{II} - (Z_1/Z_2) \alpha_1^* V_1^* T \times \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}} \right) = \beta_h V_h \quad (28)$$

С использованием полученных в данной работе чисел гидратации «исправленная» кажущаяся молярная сжимаемость растворенного вещества ($Y_{K,S}^{II}$) становится равной молярной адиабатической сжимаемости гид-

ратного комплекса. Это приводит к независимости величины $(Y_{K,S}^I)$ от температуры (выраженной через $\beta_1 V_1^*$) при всех исследованных условиях до границы полной сольватации. На рис. 9, а–г представлена указанная зависимость при разных значениях концентрации в изученном интервале температур.

Найденные концентрационные зависимости чисел гидратации были использованы нами при расчете коэффициентов активности хлорида и иодида калия по методике, представленной в работах [18, 19]. Согласно этой методике, коэффициент активности в шкале мольных долей при температуре 298,15 К должен определяться по выражению

$$\lg f^{\pm} = -\frac{0,507y^{1/2}(1+y^{3/2}\varphi)^{3/2}}{(1+r_0 0,3287y^{1/2}(1+y^{3/2}\varphi)^{1/2})^2} + 0,383\varphi y^2 - \lg(1+0,018m), \quad (29)$$

в котором $y = m/1+0,018 m$, r_0 – радиус иона в ангстремах. Сравнение результатов, полученных по формуле (29) с опытными данными для водных растворов KCl и KI, приведено на рис. 10. В уравнении (29) использовались вариационные параметры r_0 и φ : наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных обеспечивают следующие значения этих параметров: $r_0 = 1,74 \text{ \AA}$, $\varphi = 0,005$ для KCl; $r_0 = 2,15 \text{ \AA}$, $\varphi = 0,0145$ для KI. Как видно из рис. 8, при этих вариационных параметрах обеспечивается весьма хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных, что свидетельствует о справедливости найденных значений чисел гидратации. Как уже было отмечено ранее, концентрационная зависимость чисел сольватации (23) является справедливой лишь до границы полной сольватации, а не во всем концентрационном интервале существования раствора. Следовательно, и уравнение (29) для вычисления коэффициентов активности электролитов, базирующееся на соотношении (23), является справедливым только для этого концентрационного интервала. Вместе с тем интервал допустимых концентраций оказывается весьма широким от разбавленных растворов до растворов с весьма значительной моляльностью (моль/кг), например, NaCl – 5,1, KI – 4,18, MgCl₂ – 4,5 и др., и существенно превышает диапазон, определенный из термодинамических соотношений, полученных методом Дебая–Хюккеля даже с полуэмпирическими допущениями. Необходимо отметить, что при концентрации, соответствующей границе полной сольватации, величина β_S совпадает со сжимаемостью растворенного вещества (β_h), и, таким образом,

удаётся определить сжимаемость образующегося гидратного комплекса. В этом случае наибольший интерес представляет возросший диапазон концентраций растворенного вещества от нуля до границы полной сольватации (диапазон концентраций, например NaCl, увеличивается не менее чем в 5000 раз), где удаётся рассчитать числа сольватации и сжимаемости гидратного комплекса.

Рациональный коэффициент активности воды в растворах электролитов по Льюису определялся как $\gamma_R = (a_W/x_1)$. Однако не вся вода, содержащаяся в растворе, должна быть включена в расчет коэффициента активности, так как часть растворителя оказывается вовлеченной в сольватную структуру ионов стехиометрической смеси. Концентрация чистой воды уменьшается с возрастанием концентрации растворенного вещества, и только свободная вода (вода не включенная в гидратную сферу) может рассмат-

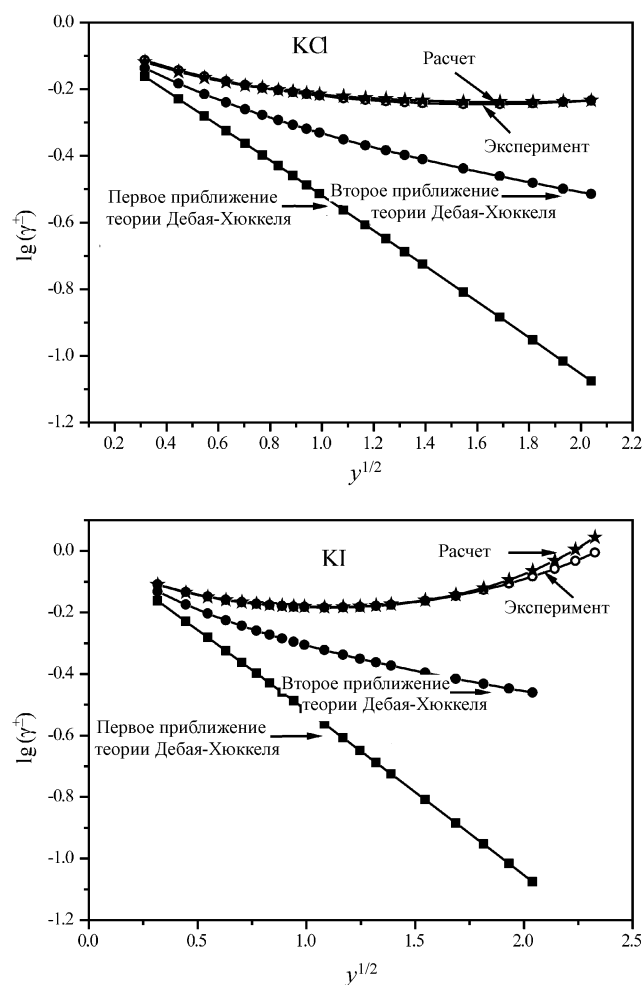


Рис. 10. Зависимость коэффициента активности соли в водных растворах KCl и KI от переменной $y^{1/2}$

риваться в качестве среды и быть растворителем в полном понимании этого определения в соответствии с уравнением

$$\gamma_R = \frac{a_W}{Z_1} = \frac{a_W(1-hx_2)}{x_1-hx_2}. \quad (30)$$

На рис. 11 представлена зависимость верифицированного коэффициента активности растворителя γ_R от чисел гидратации h . Значения активности воды заимствованы из [20]. Зависимости $\gamma_R = f(h)$ представляют собой типичный пример разрывной функции, описывающей скачкообразное изменение состояния растворителя в растворах. В области разрыва наблюдается резкое изменение γ_R , связанное с переходом растворителя в новое состояние в растворе. В этой области концентрационного интервала значения γ_R совпадают с областью температурной инверсии молярной адиабатической сжимаемости раствора, характеризующей границу полной сольватации. При малых значениях x_2 (при больших значениях h) наблюдается подъем верифицированного коэффициента активности воды от единицы до точки максимума, определяющей переход свободного растворителя в координационные сферы ионов, а затем от точки минимума начинается подъем γ_R , связанный с удалением растворителя из гидратированных ионных пар при увеличении концентрации соли. После границы полной сольватации ион-ионное взаимодействие приводит к постепенному вытеснению растворителя из внутренней коор-

динационной сферы, что используется для гидратации последующих порций электролита. Именно этот процесс отражен на рис. 11 для 1–1-электролитов. Раствор существует как до границы полной сольватации, так и после. Поэтому $Z_1 = (x_1 - hx_2)/(1 - hx_2)$ является мольной долей некоординированной воды до границы полной сольватации, а после – мольной долей воды, вытесненной из гидратных сфер в результате ион-ионного взаимодействия.

При возрастании концентрации и приближении к границе полной сольватации мольная доля свободного растворителя стремится к нулю, а активность воды в этом интервале состава раствора по-прежнему отлична от нуля. Таким образом, коэффициент активности воды на границе полной сольватации обращается в бесконечность. Именно эта область использовалась нами для определения концентрационной зависимости чисел гидратации растворителя. На границе полной сольватации $Z_1 = 0$, и поэтому появляется возможность ее точного экспериментального определения.

Основные выводы

Таким образом, в данной работе на основе строгого подхода к интерпретации частных производных в уравнении (2) и метода адиабатического сжатия предложено термодинамически корректное уравнение для количественного описания объемно-упругих свойств растворов электролитов при исследовании процесса сольватации. Показана его реализация для

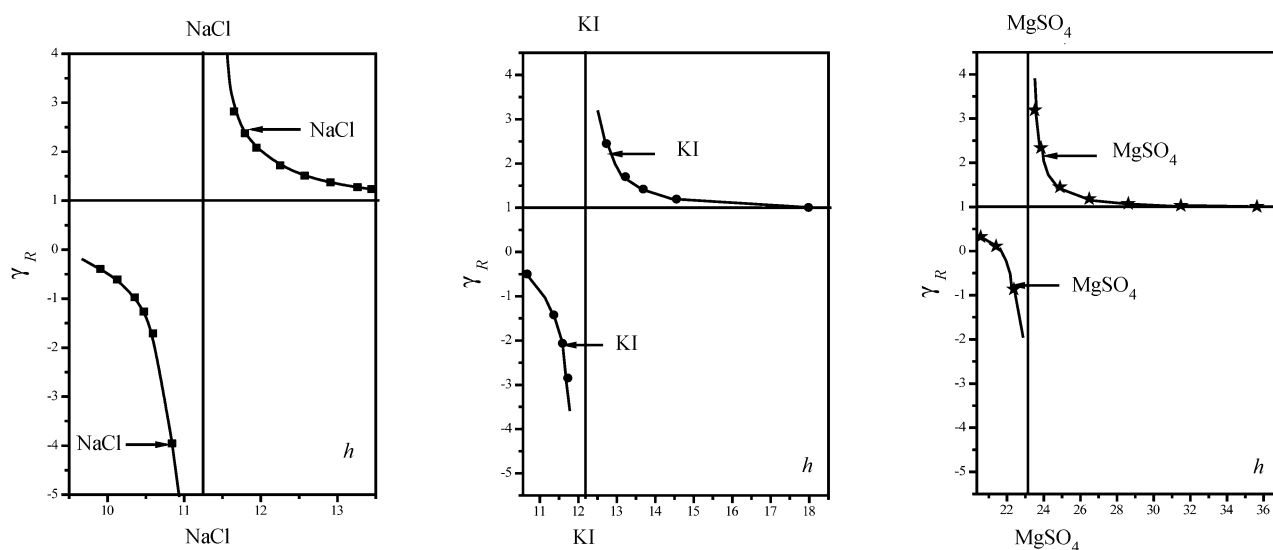


Рис. 11. Зависимость верифицированного коэффициента активности растворителя для водных растворов хлорида натрия, иодида калия и сульфата магния от чисел гидратации

водных растворов электролитов в широком интервале значений концентрации и температуры, что позволило количественно оценить свойства гидратных сфер ионов: числа гидратации (h), молярную сжимаемость ($\beta_{1h}V_{1h}$), молярный объем (V_{1h}), собственную сжимаемость (β_{2h}), объем растворенного вещества без гидратных оболочек (V_{2h}) и др. Показано, что изменение чисел гидратации, входящих в состав

образуемых гидратных комплексов электролита, определяется изменением концентрации растворенного вещества, а температуру следует рассматривать как фактор, оказывающий влияние на процесс гидратации и прежде всего через изменение структуры растворителя. Рассмотрен корректный метод определения границы полной гидратации в водных растворах сильных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода: структура, состояние, сольватация / Под ред. А.М. Кутепова. М., 2003.
2. Koneshan S., Rasaiiah J.C., Lynden-Bel R. M., Lee S.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 4193.
3. Max J.J. // J. Chem. Phys. 2001. **115**. P. 2664.
4. Max J.J. // J. Chem. Phys. 2007. **126**. P. 1845.
5. Chizhik V. I. NMR-relaxation. St.-Petersburg, 2004.
6. Ohtaki H. // Monath. Chem. 2001. **132**. P. 1237.
7. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // ЖОХ. 2004. **74**. С. 736.
8. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. // Electrochim. Acta. 2009. **54**. P. 6455.
9. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // J. Phys. Chem. B. 2009. **113**. P. 212.
10. Onori G. // J. Chem. Phys. 1988. **89**. P. 510.
11. Афанасьев В.Н., Устинов А.Н. // Изв. вуз. Химия и хим. тех. 2008. **51**. С. 3.
12. Nitrata F., Arakawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. **45**. P. 2715.
13. Oktulkov A.V., Dermianets Y.N., Gorbaty O.N. // J. Chem. Phys. 1994. **100**. P. 1578.
14. Millero F.J., Vinokurova F., Fernandez M., Hershey J.P. // J. Solut. Chem. 1987. **16**. P. 269.
15. Connaughton L.M., Hershey J.P., Millero F.J. // J. Solut. Chem. 1986. **15**. P. 989.
16. Zaitsev I.D., Aseev G.G. Physical-Chemical Properties of Binary and Multicomponent Solutions of Inorganic Substances. Reference Media. M., 1988.
17. Afanas'ev V.N., Ustinov A.N., I. Vashurina I.Yu. // J. Solut. Chem. 2008. **35**. P. 1477.
18. Zaitsev A.A., Afanas'ev V.N. // J. Solut. Chem. 2008. **37**. P. 1425.
19. Afanas'ev V.N., Zaitsev A.A., Ustinov A.N., Golubev V.A. // J. Chem. Thermodyn. 2009. **41**. P. 155.
20. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963.

Поступила в редакцию 01.03.2011

VERIFICATION OF ELECTROLYTES SOLVATION FROM DILUTED TO CONCENTRATED ONES IN WATER SOLUTION

V.N. Afanas'ev, A.N. Ustinov

(Division of Physical Chemistry)

On the basis of the literary data on density, a thermal capacity and speed of distribution of ultrasound research solvation parameters of water solutions of strong electrolytes has been made. With use of correct thermodynamic parities at change of temperature from 278.15 to 323.15 K such quantitative parameters of solvation as are defined: h – hydration numbers, $b_h V_h$ – molar adiabatic compressibility of hydration formations, V_{1h} – volume and b_{1h} – compressibility of water in hydration shells of ions and others. It is shown that quantities h and don't depend on temperature in the investigated interval of conditions, and electrostriction compression about ions makes stronger impact on its structure, than simple change of pressure.

Key words: hydration numbers, compressibility of hydration complexes, complete solvation limit.

Сведения об авторах: Афанасьев Владимир Николаевич – вед. науч. сотр. Института химии растворов РАН, канд. хим. наук, доцент (vna@isc-gas.ru); Устинов Александр Николаевич – мл. науч. сотр. Института химии растворов РАН.