

ПАРЦІАЛЬНІ МОЛЬНІ ОБ'ЄМИ - ЯК ОДНА ІЗ СТРУКТУРНО-ДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МІЖЧАСТКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мольні об'єми та парціальні мольні об'єми сульфатів, хлоридів та нітратів Ni(II), Co(II), Cu(II) і Mn(II) досліджено в широкому концентраційному інтервалі при температурах від 20 до 32 °С. Вивчено температурну залежність парціальних мольних об'ємів розчиненої речовини \bar{V}_2^0 та іонних парціальних мольних об'ємів. Проведено розрахунок внесків у загальну величину іонних парціальних мольних об'ємів, аналіз яких вказує на вирішальний внесок у взаємодію розглянутих електролітів з розчинником катіонів, що проявляється в основному у зміні структури води в найближчому оточенні іона. Аналогічний аналіз підтвердив, що у водних розчинах іони NO_3^- та Cl^- є структуроруйнівними, а SO_4^{2-} – структурорядковуючим.

При дослідженні водних розчинів NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та MnCl_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ з метою вивчення можливих структурних змін залежно від концентрації нами були використані методи, один з яких передбачав вимірювання густини розчинів з наступним розрахунком мольних об'ємів.

Мольний об'єм є структурно чутливою характеристикою, що дає можливість використовувати його для аналізу структурних перетворень, які відбуваються в розчині при зміні концентрації електроліту. З експериментальних даних густини розчинів (ρ), отриманих пікнометричним методом, розраховувалися значення уявних мольних об'ємів (Φ_v) за рівнянням [1]:

$$\Phi_v = \frac{(\rho_0 - \rho) \cdot 1000}{c \cdot \rho_0} + \frac{M_2}{\rho_0}, \quad (1)$$

де M_2 – мольна маса розчиненої речовини, c – концентрація розчину в моль/л, ρ_0 – густина розчинника.

Залежність уявного мольного об'єму від концентрації описувалася емпіричним рівнянням Мессона [1] за МНК в координатах $\Phi_v = f(\sqrt{c})$

$$\Phi_v = \bar{V}_2^0 + S_v \sqrt{c}. \quad (2)$$

При цьому не враховувався вплив іонної асоціації, оскільки, по-перше, як показали розрахунки рівноважного складу розчинів, в області малих концентрацій, яка розглядалася при обробці мольних об'ємів, концентрація асоціатів надто мала в порівнянні з концентрацією вільних іонів, а по-друге, на даний час відсутня теорія, яка б дала змогу задовільно розділити внески іонної та асоційованої складових у загальну величину мольного об'єму. В табл. 1 представлені розраховані значення Φ_v .

Таблиця 1

Величини Φ_v (\bar{V}_2^0) (см³/моль)
для 2 : 1 та 2 : 2 електролітів у воді

Електроліт	20 °С	25 °С	30 °С	32 °С
NiCl_2	5,73	6,82, (6,886) ***	7,32	7,92
CoCl_2	7,83	8,94, (9,7) *, (11,68) ***	9,59	10,00
CuCl_2	8,54	9,25, (9,4) *	9,76	10,10
MnCl_2	13,73	14,16, (20,51) ***	14,76	14,99
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	15,76	16,66	17,47	17,76
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	17,00	17,78	18,67	19,10
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	17,30	18,08	18,90	19,25
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	22,22	22,91	23,59	23,87
NiSO_4	-10,50	-9,68, (-10,0) **	-9,01	-8,79
CoSO_4	-8,91	-8,10, (-9,5) **	-7,39	-7,06
CuSO_4	-8,33	-7,80, (-8,1) **	-7,24	-6,97
MnSO_4	-3,52	-3,04, (-3,7) **	-2,58	-2,32

* У дужках наведено літературні дані [2].

** У дужках наведено літературні дані [3].

*** У дужках наведено літературні дані [4].

З літератури відомо, що найчастіше екстраполяцію уявного мольного об'єму проводять за емпіричним правилом Мессона [1]. При цьому значення \bar{V}_2^0 , які отримані різними авторами, значно розрізняються між собою. Для одного й того ж електроліту значення \bar{V}_2^0 у різних розчинниках іноді відрізняються в декілька разів. Оскільки парціальний мольний об'єм адитивно складається з іонних складових, кожна з яких є, в свою чергу, складною функцією від природи розчинника та власних характеристик іона, то однозначна інтерпретація величини \bar{V}_2^0 дещо

ускладнена. Більш цінну інформацію про характер взаємодії іон – розчинник та розчинник – розчинник дають величини парціальних мольних об'ємів індивідуальних іонів (\bar{V}_i^0) при граничному розведенні (ГПМО), що буде розглянуто нижче.

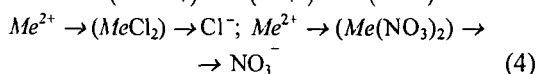
З табл. 1 видно, що експериментальні дані непогано узгоджуються з літературними, незважаючи на різні методи отримання та обробки первинних даних.

Для отримання іонних ГПМО використовували метод Конвея для симетричних електролітів [1]. Побудувавши залежність сумарного граничного парціального мольного об'єму \bar{V}_2^0 розчинів NiSO₄, CoSO₄, CuSO₄ та MnSO₄ від молекулярної маси катіонів екстраполяцією на нульове значення молекулярної маси, отримали іонні значення величини $\bar{V}_i^0(\text{SO}_4^{2-})$ для всіх температур дослідів. На рис. 1

представлено залежність $Mr(\text{Me}^{2+}) = f(\bar{V}_2^0)$.

Отримані таким чином значення $\bar{V}_i^0(\text{SO}_4^{2-})$ для всіх температур дослідів наведені в табл. 2. З допомогою експериментально отриманих значень $\bar{V}_i^0(\text{SO}_4^{2-})$ та принципу адитивності були розраховані значення граничних парціальних мольних об'ємів для всіх іонів при всіх температурах за такими схемами:

$$\bar{V}_2^0(\text{MeSO}_4) - \bar{V}_i^0(\text{SO}_4^{2-}) = \bar{V}_i^0(\text{Me}^{2+}) \quad (3)$$



Розраховані таким чином парціальні мольні об'єми аніонів також наведені в табл. 2.

Ми не проводили порівняння отриманих значень \bar{V}_i^0 з літературними, оскільки, як було зазначено вище, таке порівняння не є коректним у зв'язку з різними підходами авторів до обробки первинних експериментальних даних та різних методів розділення величин на іонні складові. Більш коректним є порівняння сумарних величин, що і було наведено в табл. 1.

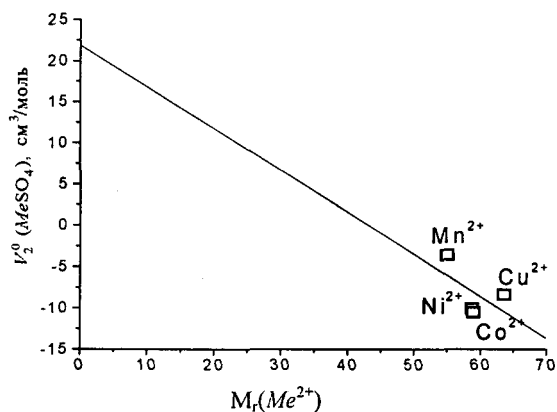


Рис. 1. Визначення $\bar{V}_i^0(\text{SO}_4^{2-})$ за методом Конвея при 25 °С

Таблиця 2

Величини іонних парціальних мольних об'ємів \bar{V}_i^0 (см³/моль) у воді

Іон	20 °С	25 °С	30 °С	32 °С
Ni ²⁺	-32,07	-31,60	-31,31	-31,29
Co ²⁺	-30,38	-30,00	-29,69	-29,56
Cu ²⁺	-29,90	-29,72	-29,54	-29,47
Mn ²⁺	-25,09	-24,96	-24,88	-24,82
Cl ⁻ *	19,10	19,47	19,64	19,78
NO ₃ ⁻ *	23,66	23,94	24,24	24,35
SO ₄ ²⁻	21,57±2,35	21,92±2,35	22,30±2,35	22,50±2,35

* Середньоарифметичні значення по всіх катіонах.

Для інтерпретації \bar{V}_i^0 та виділення його структурних складових використовували рівняння:

$$\bar{V}_i^0 = \bar{V}_{\text{внут}}^0 + \bar{V}_{\text{ел}}^0 + \bar{V}_{\text{стр}}^0, \quad (5)$$

згідно з яким \bar{V}_i^0 може бути представлений як сума трьох внесків – $\bar{V}_{\text{внут}}^0 = \bar{V}_{\text{геом}}^0 = 4/3 \pi N r_i^3$, де r_i – кристалографічний радіус іона ($r_{i, \text{кр}}$) або радіус іона у розчині (сольватаційний радіус); $\bar{V}_{\text{ел}}^0$, який характеризує електрострикцію іона та $\bar{V}_{\text{стр}}^0$, що визначає вплив іона на структуру розчинника з найближчого оточення. При розрахунку $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ для великих органічних іонів найчастіше використовують рівняння Друда–Нерста [5],

$$\bar{V}_{\text{ел}}^0 = -\frac{z^2 e^2}{2 \epsilon r} \cdot \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}, \quad (6)$$

а для водних розчинів електролітів – рівняння Борна для електростатичної складової $\Delta G_{\text{орідр}}$ у вигляді [6]

$$\bar{V}_{\text{ел}}^0 = -\frac{N_A e^2 z_i^2}{8 \pi \epsilon_0 r_i} \cdot \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T \text{ або } \bar{V}_{\text{ел}}^0 = \frac{A'}{r_i}, \quad (7)$$

де A' – емпірична або напівемпірична константа; ϵ_0 – діелектрична проникливість води при відповідній температурі. Теоретична оцінка константи A' можлива, коли діелектрична проникливість та парціальний мольний об'єм розчинника навколо іона такі ж самі, як і в об'ємі. Це можливо для слабосольватуєчих іонів і для області дальньої сольватації, оскільки діелектричне насичення реалізується переважно в першій сольватній оболонці.

Величину $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ оцінювали за рівнянням (7), а потім, з рівняння (5), розраховували $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ для всіх досліджених розчинів і температур. Отримані величини представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Величини $\bar{V}_{\text{внут}}^0$, $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ та $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ (см³/моль) іонів у воді

Іон	$\bar{V}_{\text{внут}}^0$	20 °C		25 °C		30 °C		32 °C	
		$\bar{V}_{\text{ел}}^0$	$\bar{V}_{\text{стр}}^0$	$\bar{V}_{\text{ел}}^0$	$\bar{V}_{\text{стр}}^0$	$\bar{V}_{\text{ел}}^0$	$\bar{V}_{\text{стр}}^0$	$\bar{V}_{\text{ел}}^0$	$\bar{V}_{\text{стр}}^0$
Ni ²⁺	1,9	-20,61	-13,36	-21,33	-12,17	-22,05	-11,16	-22,34	-10,85
Co ²⁺	2,4	-19,89	-12,89	-20,55	-11,84	-21,22	-10,86	-21,50	-10,46
Cu ²⁺	2,4	-19,89	-12,36	-20,55	-11,52	-21,22	-10,67	-21,50	-10,32
Mn ²⁺	3,2	-17,90	-10,42	-18,50	-9,69	-19,01	-9,10	-19,35	-8,76
Cl ⁻	14,96	-1,98	6,12	-20,4	6,55	-2,11	6,79	-2,14	6,96
NO ₃ ⁻	20,18	-1,79	5,27	-1,85	5,62	-1,91	5,97	-1,94	6,11
SO ₄ ²⁻	30,69	-6,23	-3,20	-6,43	-2,65	-6,64	-2,06	-6,73	-1,77

Як видно з таблиць 1 та 3, зі збільшенням температури зростають як ГПМО електролітів, так і іонні парціальні мольні об'єми, а негативні значення \bar{V}_i^0 для катіонів (табл. 3) свідчать про їх структуровпорядковуючий вплив на розчинник, а також підтверджують запропоновану в роботах [7, 8] модель утворення водних розчинів. Згідно з цією моделлю, розрахунок мольного об'єму розчину (V_m) здійснюється за рівняннями:

$$V_m = (1 - N) \cdot V_0 + V_1 \cdot N, \quad (8)$$

$$V_1 = (a + b \cdot \gamma) \cdot V_0, \quad (9)$$

де N – мольна частка розчиненої речовини; V_0 – мольний об'єм розчинника; V_1 – мольний об'єм розчину для випадку, коли всі положення його структури зайняті частинками розчинної речовини (уявний мольний об'єм); γ – частка заповнення порожнин вільними молекулами води у структурі водного розчину (залежно від температури значення γ коливалися в межах від 0,25 до 0,286); a і b – геометричні коефіцієнти (a_1, b_1 – коефіцієнти, що визначають відповідно кількість каркасних та вільних молекул води, які входять до складу аквакомплексу катіона; a_2, b_2 задають положення аніона в структурі водної матриці). При цьому у формулі (8) $a = a_1 + a_2, b = b_1 + b_2$. При фіксованій температурі $V_0 = \text{const}$, тому зміна об'єму розчину визначається коефіцієнтами a і b , тобто способом розміщення структурних одиниць, від чого залежить геометрична модель розчину. Сума абсолютних значень a і b дає інформацію про геометрію катіонного аквакомплексу, і ця величина не змінюється зі збільшенням температури.

Виходячи з коефіцієнтів, які описують розташування гідратного комплексу ($a_1 = -3, b_1 = 3$, що відповідає існуванню в розчинах катіонного аквакомплексу типу $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ ($Me = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$) октаедричної будови) можна з певністю стверджувати, що його утворення відбувається шляхом побудови аквакомплексу з молекул води водної матриці, тобто для утворення катіонного аквакомплексу необхідно шість молекул води. Утворений таким чином аквакомплекс займає

три каркасні положення і три положення у порожнинах, про що свідчать вищезгадані коефіцієнти. При цьому $V^1 < 0$. Таким чином, сильно гідратовані катіони, утворюючи аквакомплекси, переводять молекули води з каркасу в порожноту, дещо ущільнюючи водну матрицю. Іони хлору займають найближчі положення в каркасі, оскільки їхні розміри ($R_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$) не дають їм змоги розташовуватися в порожнинах, тому що останні в льодоподібній структурі доступні лише для часток з $R < 1,56 \text{ \AA}$ (діаметр порожнини дорівнює $3,12 \text{ \AA}$), компенсуючи, таким чином, деякі деформації у структурі води, які утворилися в результаті розміщення аквакомплексу. Тобто для кожного іона хлору $a_2 = 1, b_2 = 0$. Розміщення іонів NO_3^- характеризується коефіцієнтами $a_2 = 1, b_2 = 2$, а іонів SO_4^{2-} – $a_2 = 2, b_2 = 2$ відповідно. Таким чином, за рівнянням (9) можна оцінити парціальний мольний об'єм окремих іонів, використовуючи відповідні їм величини a та b . Отримані результати наведено в табл. 4.

З табл. 4 видно, що величини парціальних мольних об'ємів розраховані за моделлю Ляценка та експериментальні непогано корелюють між собою, але головним недоліком цього геометричного підходу є те, що для катіонів не враховується будова октаедричного комплексу, який вони утворюють.

Як видно з табл. 3, стиснення розчинника за рахунок електрострикції збільшується з підвищенням температури, що насамперед пов'язано зі зниженням діелектричної проникливості останнього.

Таблиця 4

Уявні мольні об'єми іонів у розчині за рівнянням (9)

$t, ^\circ\text{C}$	Me^{2+} *	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
20	-40,61	45,12	18,046	27,07
25	-39,90	45,68	18,070	27,61
30	-39,08	46,32	18,094	28,23
32	-39,79	46,57	18,108	28,46

* $Me = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$.

Неважко також помітити, що величина стиснення збільшується зі зменшенням радіуса іона внаслідок зростання поверхневої густини заряду. З величини $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ електрострикції можна, у першому наближенні, оцінити не лише кількість молекул розчинника у сольватній оболонці іона, а й середню величину об'єму стисненої молекули розчинника в найближчому оточенні іона (доведено, що об'єм молекули води в гідратній оболонці катіонів становить 14,75–14,80 см³/моль, що відповідає густині $\approx 1,22$ г/см³, і її можна порівняти з густиною льоду-III та (або) льоду-V при високих тисках при $t = 25$ °C). Таким чином констатуємо, що чим більша величина внеску $\bar{V}_{\text{ел}}^0$, тим більший структуровпорядковувачий вплив здійснюють іони на розчинник (у ряду з однаковим зарядом). Виходячи з вищесказаного, можна оцінити поведінку та вплив аніонів на структуру розчинника. Невеликі негативні значення $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ для іона SO_4^{2-} свідчать про його незначний вплив на найближче оточення молекул розчинника, оскільки він має великий розмір і, відповідно, невелику поверхневу густину заряду. Для однозарядних аніонів внесок $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ майже однаковий і настільки малий, що дає можливість припустити, що об'єм молекул води в гідратній оболонці такий же, як і в загальному об'ємі, тобто явище електрострикції в цьому випадку суттєво не впливає на структуру розчинника, а аніони NO_3^- та Cl^- проявляють слабку координувачу здатність. З отриманих результатів випливає ще один важливий висновок, а саме: для водних розчинів електролітів не можна ігнорувати внесок електрострикції $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ при розрахунку парціальних мольних об'ємів, незважаючи на висловлювання про те, що для розчинників з високою діелектричною проникливістю, яким є вода, внеском $\bar{V}_{\text{ел}}^0$ можна знехтувати.

Звертають на себе увагу великі негативні значення $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ для катіонів, що, за аналогією з внеском від електрострикції, вказує на їхній зміцнюючий вплив на структуру розчинника. Тобто можна припустити, що в момент попадання електроліту в розчинник і утворення катіонами аквакомплексів з молекул розчинника відбувається не лише стиснення молекул води, які опинилися в гідратній оболонці останнього, а й ущільнення

структури самого розчинника в найближчому оточенні катіона. При аналізі $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ аніонів ми знаходимо підтвердження зробленим раніше висновкам про впорядковуючу дію іона SO_4^{2-} на структуру розчинника і про руйнівний вплив іонів NO_3^- та Cl^- , про що свідчить невеликий негативний внесок $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ для SO_4^{2-} (оскільки іон SO_4^{2-} має будову правильного тетраедра і вбудовується в структуру води майже не завдаючи їй суттєвих пошкоджень) та позитивні внески $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ для NO_3^- та Cl^- відповідно. Ймовірно, що позитивні значення $\bar{V}_{\text{стр}}^0$ для NO_3^- та Cl^- вказують на те, що у розчині ці іони намагаються зайняти каркасні положення в структурі розчинника і, оскільки їхні розміри значно перевищують розміри молекул води ($R_{\text{води}} = 1,34$ Å, $R_{\text{Cl}^-} = 1,81$ Å), іон Cl^- розрихлює структуру розчинника. Іон NO_3^- , хоча і є кисневмісним, міг би компенсувати ефект стиснення структури розчинника при утворенні катіонами аквакомплексів, але, зважаючи на свою геометричну будову (плоский трикутник), приводить лише до порушення первинної структури водневої матриці.

Слід зазначити, що при обговоренні об'ємних властивостей розчинів електролітів та густини ми навмисне розглядали стандартні та близькі до них термодинамічні характеристики. Саме такі характеристики повною мірою відображають взаємодію іон–розчинник, і саме тому велику увагу ми приділяли знаходженню парціальних мольних об'ємів електролітів у стандартному стані та при кімнатних температурах, а також усвідомлювали, що тільки величини, які отримані на основі теоретично обґрунтованих методик їх знаходження, мають право на існування без подальшого їх обговорення. Не менш важливим є питання знаходження парціальних мольних характеристик індивідуальних іонів, тому що інтерпретація міжчастинкових взаємодій на основі сумарних величин може бути ускладнена через різні внески катіонів та аніонів. На наш погляд, дослідження впливу температури на об'ємні властивості іонів у розчинах та пов'язані з цим впливом ефекти дають додаткову цінну інформацію про сольватаційні процеси.

1. Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перельгин И. С. и др. Ионная сольватация.- М.: Наука, 1987-320 с.
2. Карапетьянц М. Х. // Журн. физ. химии,- 1975- Т. 49- № 1 - С. 262-268.
3. Kiyoshi Shimizu // Bull. Chem. Soc. Japan- 1979.- V. 52- N 8.- P. 2429-2430.
4. Herrington T. M., Roffey M. C., Smith D. P. // Chem. Eng. Data- 1986.-V. 31.-N 2.- P. 221-225.
5. Kurotaki K., Kawamura S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1993.- V. 89.-N 16.- P. 3039-3042.
6. Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans- 1993.- V. 89- N 4.-P. 713-718.
7. Лященко А. К. // Изв. АН СССР. Сер. Хим.- 1973.- № 2.- С.287-293.
8. Лященко А. К. // Изв. АН СССР. Сер. Хим.- 1975.- № 12- С. 2631-2638.

H. Yu. Grechyshkina

PARTIAL MOLAR VOLUMES - AS ONE THEIR STRUCTURAL-DYNAMIC
CHARACTERISTICS OF INTERPARTIAL INTERACTION
IN WATER SOLUTIONS ELECTROLYTES

Molar volumes and partial molar volumes sulfate, chloride, and nitrate Ni(II), Co(II), Cu(II) and Mn(II) were measuring in a wide concentration interval at temperatures from 20 up to 32 °C. Temperature dependence partial molar of volumes of the dissolved substance \bar{V}_2^0 and ionic partial molar volumes were investigated. The account of the contributions in general size ionic partial molar of volumes is carried out, which analysis specifies that, the basic contribution to interaction considered electrolytes with the solvent bring in cations, that is shown on change of structure of water in the nearest environment of an ion. The same analysis confirms that in aqueous solutions NO_3^- and Cl^- are structure breaking, and SO_4^{2-} is structure ordering ion.