АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXXI 1985 Вып. 1

УДК 534.8–532.12

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ СЖИМАЕМОСТЕЙ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Илгунас В., Руткунене Д.*

Приводятся результаты исследования акустическим методом предельных кажущихся молярных сжимаемостей (2-2)- и (3-1)-валентных электролитов, а также индивидуальных парциальных мольных сжимаемостей двух-, трехзарядных катионов и анионов $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$.

Известно, что описание свойств растворов электролитов в широком интервале концентраций невозможно без учета взаимодействия молекул растворителя друг с другом и с ионами электролита. Для изучения природы взаимодействий ион — растворитель большое значение имеет определение предельных значений кажущихся молярных величин, в том числе и сжимаемостей $\varphi_K^\circ$. Но из-за экспериментальных трудностей в определении кажущейся молярной сжимаемости электролитов в разбавленных растворах данные о предельных значениях $\varphi_K^\circ$ тем более о вкладах индивидуальных ионов, в литературе встречаются редко. Цель настоящей работы — исследование парциальных мольных сжимаемостей индивидуальных ионов (2-2)- и (3-1)-валентных электролитов, используя акустические данные по сжимаемости растворов.

Для определения адиабатической сжимаемости раствора $\beta_{ад}^{-1}=\rho u^2$ абсолютная скорость ультразвука $u$ измерялась усовершенствованным интерферометром типа Пирса, описанным в работе [1], на частоте 10 МГц, при температуре 293 К с погрешностью ±0,003%, а плотность раствора $\rho$ определялась пикнометрическим методом с погрешностью ±0,01%. Кажущаяся молярная сжимаемость $\varphi_K$ исследованных электролитов рассчитывалась по формуле

$$\varphi_K=\frac{1000}{C\rho_0}(\rho_0\beta-\rho\beta_0)+\frac{M_2}{\rho_0}\beta_0,$$

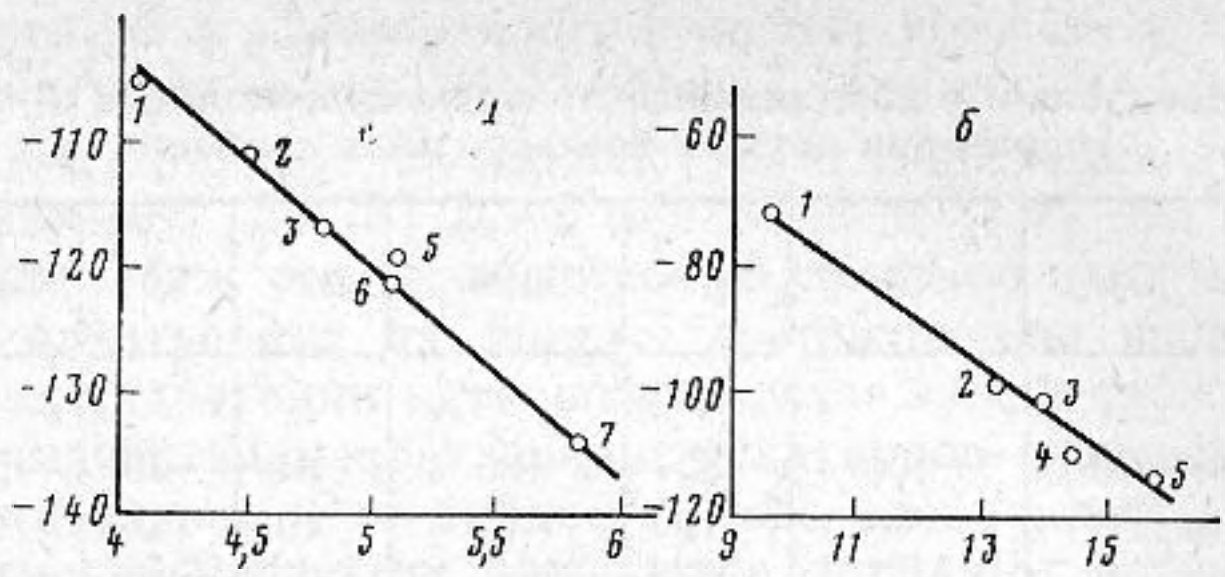
где $\beta$, $\beta_0$ и $\rho$, $\rho_0$ — сжимаемости и плотности соответственно раствора и чистого растворителя, $M_2$ — молярная масса растворенного вещества, $C$ — число молей растворенного вещества в 1000 см³ раствора [2], которое определялось с погрешностью ±1% во всем диапазоне концентраций.

Предельные значения $\varphi_K^\circ=\lim\limits_{C\to 0}\varphi_K$ (2-2)- и (3-1)-валентных электролитов, полученные экстраполяцией зависимостей $\varphi_K$ от $C^{1/2}$, определенных в интервале концентраций 0,03—2 моль/л, до бесконечного разбавления [3], представлены для (2-2)-валентных электролитов в табл. 1, а для

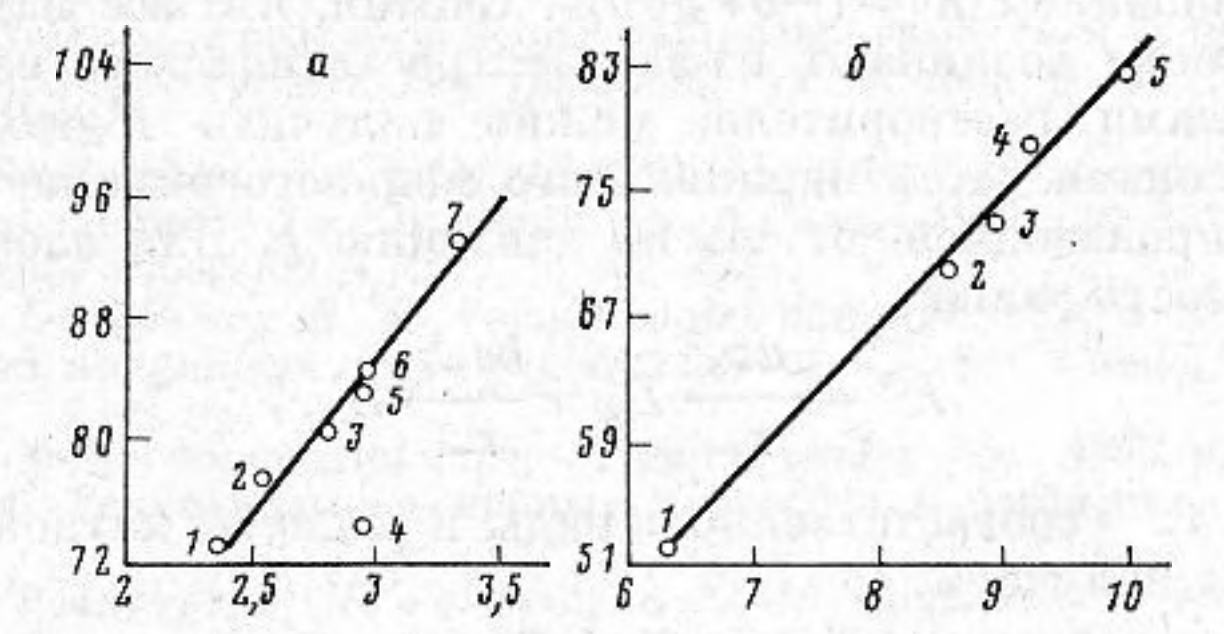
*Таблица 1*

**Предельные кажущиеся молярные сжимаемости (2-2)валентных электролитов**

| (2-2)-валентные электролиты | $\varphi_K^\circ\cdot 10^{15}$, м⁵/(Н·моль) | (2-2)-валентные электролиты | $\varphi_K^\circ\cdot 10^{15}$, м⁵/(Н·моль) |
|---|---|---|---|
| $NiSO_4$ | −161 | $MnSO_4$ | −135 |
| $MgSO_4$ | −142 | $CuSO_4$ | −131 |
| $CoSO_4$ | −141 | $CdSO_4$ | −127 |
| $ZnSO_4$ | −140 | $BeSO_4$ | −101 |




Фиг. 1. Зависимость кажущейся молярной сжимаемости $\varphi_K$ от величины $z^2/r$ при концентрации 0,4 моль/л: *а*) для (2-2)-валентных электролитов: *1* – $CdSO_4$, *2* – $MnSO_4$, *3* – $ZnSO_4$, *4* – $CuSO_4$, *5* – $CoSO_4$, *6* – $MgSO_4$, *7* – $NiSO_4$; *б*) для (3-1)-валентных электролитов: *1* – $In(NO_3)_3$, *2* – $Fe(NO_3)_3$, *3* – $Cr(NO_3)_3$, *4* – $Ga(NO_3)_3$, *5* – $Al(NO_3)_3$. По оси ординат: $\varphi_K \cdot 10^{15}$, м$^5$/(Н·моль), по оси абсцисс $(z^2/z) \cdot 10^{10}$, м$^{-1}$




Фиг. 2. Исследование уравнения (2): *а*) для (2-2)-валентных электролитов: *1* – $CdSO_4$, *2* – $MnSO_4$, *3* – $ZnSO_4$ *4* – $CuSO_4$, *5* – $CoSO_4$, *6* – $MgSO_4$, *7* – $NiSO_4$; *б*) для (3-1)-валентных электролитов: *1* – $In(NO_3)_3$, *2* – $Fe(NO_3)_3$, *3* – $Cr(NO_3)_3$, *4* – $Ga(NO_3)_3$; *5* – $Al(NO_3)_3$. По оси ординат: $\overline{K}^0_{Me_aX_b} r_-/(bz_-^2) \cdot 10^{-25}$, м$^6$/(Н·моль), по оси абсцисс: $(az_+^2 r_-)/(bz_-^2 r_+)$

(3-1)-валентных электролитов в табл. 2 как значения для катионов, поскольку, как показано ниже, вклад нитрат-иона равен нулю.

Величина $\varphi_K^\circ$ равна предельному значению парциальной мольной сжимаемости $\overline{K}_2^\circ$, которая является функцией собственной сжимаемости электролита в растворе $K_{вн.\ соли}$ и тех изменений сжимаемости растворителя, которые произошли в результате растворения в нем одного моля электролита $\varphi_K^\circ = \overline{K}_2^\circ = K_{вн.\ соли} + \Delta K$. Так как электролиты считаются практически несжимаемыми, $K_{вн.\ соли}$ ничтожно мало, и, следовательно, $\varphi_K^\circ = \overline{K}_2^\circ \cong \Delta K$. Поэтому величины $\varphi_K^\circ$ должны отражать те изменения сжимаемости воды, которые происходят в результате взаимодействия с ней электролита. Во многих работах [4, 5] взаимодействия ионов с растворителем учитываются на основе представления об электрострикции растворителя, возникающей в поле ионов. Возможность такого описания подтверждают полученные нами линейные зависимости кажущейся молярной сжимаемости $\varphi_K$ (2-2)- и (3-1)-валентных электролитов от величины $z^2/r$ ($z, r$ – заряд и радиус катиона), характеризующей электростатические взаимодействия катионов с диполями молекул растворителя (фиг. 1). Не лежат на прямой для (2-2)-валентных электролитов только точки, соответствующие электролитам $CuSO_4$ и $BeSO_4$. Для $BeSO_4$ это обусловлено понижением координационного числа иона $Be^{2+}$. Если всем исследованным нами двухвалентным катионам характерно координационное число 6, то для $Be^{2+}$ оно понижается до 4, что и приводит к возрастанию сжимаемости раствора, так как меньшее число молекул растворителя оказывается связанным в координационные оболочки ионов. Увеличение сжимаемости растворов $CuSO_4$ может быть обусловлено искажениями координационной оболочки, свойственном ионам $Cu^{2+}$.

Для расчета индивидуальных парциальных мольных сжимаемостей ионов применен один из методов, предложенных авторами работы [4].

*Таблица 2*

**Индивидуальные парциальные мольные сжимаемости и числа гидратации двух- и трехзарядных катионов**

| Ион | $Ni^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Be^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{K}^{\circ}_{Me^{2+}}\cdot 10^{15}$, м⁵/(Н·моль) | −105 | −85 | −86 | −84 | −79 | −75 | −71 | −45 |
| $Z_0$ | 13 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 | 5 |
| Ион | $Al^{3+}$ | $Cr^{3+}$ | $Fe^{3+}$ | $In^{3+}$ | $Ga^{3+}$ | | | |
| $\overline{K}^{\circ}_{Me^{3+}}\cdot 10^{15}$, м⁵/(Н·моль) | −131 | −117 | −112 | −82 | −125 | | | |
| $Z_0$ | 16 | 14 | 14 | 10 | 15 | | | |

Парциальная мольная сжимаемость $\overline{K}^2$ связана с парциальным мольным объемом соотношением $\overline{K}^2=(-\partial V_2/\partial p)_T$. Считая, что все изменения объема и сжимаемости возникают из-за электростатического взаимодействия ионов с диполями растворителя, можно получить $\overline{K}_2=Bz^2/r$, так как электрострикционная часть парциального мольного объема $(V_2)_{эл}=A_0z^2/r$, а $B$ является производной от $A_0$ по давлению $p$. Для электролита типа $Me_aX_b$ сжимаемость равна

$$\overline{K}^{\circ}=\frac{az_+^2}{r_+}\cdot B_+ + \frac{bz_-^2}{r_-}\cdot B_-, \qquad (1)$$

где $z_+$, $r_+$ и $z_-$, $r_-$ — соответственно заряды и радиусы катионов и анионов. Деля на $bz_-^2/r_-$, получаем

$$\overline{K}^{\circ}\cdot\frac{r_-}{bz_-^2}=\frac{az_+^2}{bz_-^2}\cdot\frac{r_-}{r_+}\cdot B_+ + B_-. \qquad (2)$$

Значения $B_+$ и $B_-$ находим по линейной зависимости $\overline{K}^{\circ}r_-/bz_-^2$ от $az_+^2r_-/bz_-^2r_+$ соответственно как угол наклона и начальную ординату. На фиг. 2 представлены эти зависимости для (2-2)- и (3-1)-валентных электролитов, используя полученные нами значения $\overline{K}^{\circ}=\varphi_K^{\circ}$. Установленные величины $B_+=8{,}4\cdot 10^{-25}$ м⁶/(Н·моль), $B_-=0$ для электролитов $Me(NO_3)_3$ и $B_+=-18\cdot 10^{-25}$ м⁶/(Н·моль), $B_-=-32\cdot 10^{-25}$ м⁶/(Н·моль) для электролитов $MeSO_4$ дали возможность определить парциальные мольные сжимаемости двух- и трехзарядных катионов (табл. 2), а также анионов $SO_4^{2-}$ и $NO_3^-$.

Из (1) полученные сжимаемости $\overline{K}^{\circ}_{NO_3^-}=0$ и $\overline{K}^{\circ}_{SO_4^{2-}}=-55{,}6\cdot 10^{-15}$ м⁵/(Н·моль) говорят о различном характере взаимодействий ион — растворитель в случае $NO_3^-$ и $SO_4^{2-}$. По-видимому, молекулы воды, взаимодействующие с анионом $NO_3^-$, находятся в условиях, подобных тем, которые имеются в чистой воде, и ее сжимаемость под воздействием аниона $NO_3^-$ существенно не меняется. Полученное значительное изменение сжимаемости воды под действием аниона $SO_4^{2-}$ свидетельствует о более сильном взаимодействии этих ионов с водой. Судя по энергиям гидратации ($-\Delta H_г=-127{,}3\cdot 10^3$ Дж/моль для $NO_3^-$ и $-\Delta H_г=168{,}7\cdot 10^3$ Дж/моль для $SO_4^{2-}$ и уменьшением энтропии при гидратации ($-\Delta S_г=55{,}9$ э.е. для $NO_3^-$ и $-\Delta S_г=90{,}3$ э.е. для $SO_4^2$) [6], анионы $SO_4^{2-}$ являются более гидратированными, чем $NO_3^-$, а образование гидратной оболочки вокруг ионов и приводит к уменьшению сжимаемости растворителя.

По установленным значениям парциальных мольных сжимаемостей ионов рассчитаны числа гидратации двух- и трехзарядных катионов, а также анионов $SO_4^{2-}$ и $NO_3^-$. Предполагая, что ионы, а также молекулы воды в первых гидратных оболочках, которые непосредственно связаны с ионами, несжимаемы по сравнению со свободными молекулами растворителя, числа гидратации ионов определялись из соотношения $\varphi_K^{\circ}=\lim\limits_{c\to 0}[(V_f-n_1\overline{V}_1^{\circ})\beta_0/n_2]=Z_0\overline{V}_1^{\circ}\beta_0$ (здесь $V_f$ — объем свободных, не связанных с ионами, молекул растворителя, $\beta_0$ — адиабатическая сжимаемость, а $\overline{V}_1^{\circ}$ — парциальный мольный объем чистого растворителя, $n_1$ и $n_2$ — числа

молей растворителя и растворенного вещества соответственно). Получено, что число гидратации аниона $SO_4^{2-}$ равно 7, а анион $NO_3^-$ негидратирован, так как $\overline{K}^{\circ}_{NO_3}=0$. Хорошее совпадение чисел гидратации анионов с литературными данными (по [7] $Z_0=6$ для $SO_4^{2-}$ и $Z_0=1$ для $NO_3^-$) дает основание предполагать, что проведенное разложение парциальной мольной сжимаемости электролита на ионные составляющие вполне допустимо. Значения чисел гидратации катионов представлены в табл. 2, откуда видно, что под воздействием трехзарядных катионов сжимаемость воды изменяется значительнее. Это вполне правдоподобно, так как электростатическое взаимодействие этих катионов с диполями молекул воды сильнее, чем двухзарядных катионов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Руткунене Д., Илгунас В.* Две области дисперсии в водных растворах $MnSO_4$.– Науч. тр. вузов ЛитССР. Ультразвук, 1969, № 2, с. 57–61.
2. *Стюэр Дж., Еггер Э.* Распространение ультразвуковых волн в растворах электролитов.– В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. Т. 2. Ч. А. М.: Мир, 1968, с. 371–485.
3. *Ilqūnas V., Saudargaitė A., Rutkūnienė D.* Investigation of polyvalent electrolytes by acoustical method.– In: Ultrasonic International 1977 (28–30 June 1977) Brighton: Conference Proceedings, 1977, p. 422–428.
4. *Mathieson J. G., Conway B. E.* Partial molal compressibilities of salts in aqueous solutions and assignment of ionic contributions.– J. Sol. Chem., 1974, v. 3, № 66, p. 455–477.
5. *Glueckauf E.* Molar volumes of ions.– Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 914–921.
6. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 303 с.
7. *Белов В. И., Родионов А. И., Сокольский Ю. М.* Определение ультраакустическим методом чисел гидратации отдельных ионов в растворах электролитов.– Тр. ЛенНИТИ осн. хим. пром., 1974, № 12, с. 26–29.



Каунасский политехнический
институт им. Антанаса Снечкуса



Поступила в редакцию
26.I.1983
после исправления
26.XII.1983