

На правах рукописи

Рассохина Лариса Юрьевна

**Теплоёмкость и плотность двух- и
трехкомпонентных растворов иодидов,
нитратов и тиоцианатов металлов в
N-метилпирролидоне и его смесях с
водой**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в Новомосковском институте Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева на кафедре «Общая и неорганическая химия»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент **Новиков Александр Николаевич**, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия» Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Кизим Николай Федорович**, заведующий кафедрой «Физическая и коллоидная химия» Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук, доцент **Гуров Александр Алексеевич**, доцент кафедры химии Московского государственного технического университета имени Н.Э.Баумана

Ведущая организация: Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А.Тимирязева

Защита состоится 19 декабря 2013 года в 11:30 на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (к. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.07

Шаталов К.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Данная работа продолжает систематические исследования теплоёмкости и объёмных свойств растворов электролитов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне и его смесях с водой, проводимые на кафедре общей и неорганической химии НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Актуальность. Исследование теплоёмкости и объёмных свойств растворов электролитов в неводных, а также смешанных водно-неводных растворителях представляет интерес, как для развития теории растворов, так и для решения многих практических задач. Теплоёмкость (C_p) и плотность (ρ) отражают энергетические и структурные изменения, происходящие при образовании растворов и позволяют выявить особенности сольватационных процессов. Данные о C_p и ρ представляют собой важные справочные величины, которые необходимы для проведения различных физико-химических и технологических расчетов. Изучение аддитивности свойств трехкомпонентных систем позволяет понять природу этих сложных объектов, прогнозировать влияние процессов, происходящих при образовании смешанных растворов, на свойства этих систем. Актуальность исследования растворов в N-метилпирролидоне (МП) обусловлена возможностью практического использования этого растворителя в различных отраслях промышленности в том числе в качестве среды в жидкофазном синтезе наноразмерных частиц.

Цель работы – экспериментальное определение C_p и ρ двух- и трехкомпонентных растворов электролитов в МП и смешанном растворителе МП-вода методами калориметрии и денсиметрии; термодинамическая обработка полученных данных; нахождение стандартных парциальных мольных теплоёмкостей $\bar{C}_{p,2}^o$ и объёмов \bar{V}_2^o растворенных веществ в МП и МП-вода; их разделение на ионные составляющие; выявление особенностей сольватации ионов в зависимости от их природы и структурных особенностей растворителя. Анализ применимости методов аддитивного расчета свойств трехкомпонентных систем, полученных как смешением бинарных растворов различных электролитов в МП, так и смешением растворов одного электролита в МП и в воде.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные при 298,15К о C_p и ρ бинарных растворов KSCN–МП, Cd(SCN)₂–МП, Ca(NO₃)₂–МП, Cd(NO₃)₂–МП и трехкомпонентных растворов NaI–KI–МП, NaI–RbI–МП, KI–RbI–МП, NaI–CdI₂–МП, KI–CdI₂–МП, KI–BaI₂–МП, BaI₂–CdI₂–МП, NaNO₃–Cd(NO₃)₂–МП,

KSCN–Cd(SCN)₂–МП, а также KI и RbI в смешанном растворителе МП-вода с малым содержанием органического компонента. На основании этих величин и литературных данных впервые рассчитаны стандартные значения теплоёмкости $\bar{C}_{p,2}^o$ и объёма \bar{V}_2^o электролитов KSCN, Cd(SCN)₂, Ca(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ в МП, KI, RbI в МП-вода при $X_{МП}=0,025$ и $X_{МП}=0,05$, а также $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o ионов Ca²⁺, Cd²⁺, SCN⁻ в МП, K⁺, Rb⁺, Г в МП-вода при $X_{МП}=0,025$ и $X_{МП}=0,050$. Рассчитан вклад специфических взаимодействий в величины $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o ионов в МП. Проведен анализ отклонений от аддитивности теплоёмкости и объёмных свойств трехкомпонентных растворов на основе МП и применимости методов аддитивного расчета свойств трехкомпонентных систем.

Практическая значимость проведенного исследования определяется тем, что прецизионные термодинамические и объёмные характеристики могут быть включены в справочные руководства и базы термодинамических данных и использованы в различных физико-химических расчетах.

На защиту выносятся:

- результаты прецизионного измерения методами калориметрии и денсиметрии теплоёмкости и плотности двух- и трехкомпонентных растворов электролитов в МП и смешанном растворителе МП-вода;
- результаты расчета стандартных парциальных мольных теплоёмкостей $\bar{C}_{p,2}^o$ и объёмов \bar{V}_2^o растворенных веществ в МП и смесях МП-вода при $X_{МП}=0,025$ и $0,050$;
- результаты разделения величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o на ионные составляющие, позволяющие оценить вклад специфических взаимодействий в величины теплоёмкостей и объёмов ионов в МП;
- результаты расчёта отклонений от аддитивности теплоёмкости и объёмных свойств трехкомпонентных растворов и анализа применимости методов аддитивного расчета свойств трехкомпонентных смесей на основе МП.

Апробация работы. Полученные в данной работе экспериментальные и теоретические результаты были представлены на XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2013 г.), XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии (Санкт-Петербург 2013 г.), на VI-VII конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011, 2012 г.), Всероссийской конференции

«Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012 г.), обсуждались на конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников (2010-2011 г) в НИ РХТУ, а также заседаниях кафедры общей и неорганической химии НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Личный вклад автора заключается в теоретическом обосновании исследования, в планировании и проведении эксперимента. Анализе полученных результатов и подготовке публикаций совместно с руководителем.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 2 статьи в «Журнале физической химии», и тезисы 8 докладов на научных конференциях.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 126 страницах; состоит из введения, четырех глав, итогов работы, списка использованных литературных источников, приложения; содержит 16 таблиц, 16 рисунков и библиографию из 155 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование сольватации ионов на основании данных о теплоёмкости и объёмных свойствах растворов

В первой главе рассмотрены термодинамические аспекты исследования теплоёмкости и объёмных свойств растворов электролитов, методы определения термодинамических функций сольватации индивидуальных ионов и варианты интерпретации величин изменения теплоемкости при сольватации, стандартных значений теплоемкости и объёма ионов в растворах.

2. Физико–химические свойства двух- и трехкомпонентных растворов электролитов в апротонных диполярных растворителях и их смесях с водой

Во второй главе, являющейся продолжением литературного обзора, приводится обзор физико-химических свойств растворов электролитов в апротонных диполярных растворителях и смешанных водно-неводных растворителях. Анализ рассмотренного материала позволяет сделать вывод о том, что свойства смешанного растворителя находят отражение и на свойствах трехкомпонентных систем. Представленный обзор литературных данных по свойствам и строению системы МП-вода, свидетельствует о сложном характере взаимодействия ее компонентов, приводящем к образованию ассоциатов различного состава. Отмечено, что работы, посвященные анализу

изменения теплоемкости и объемных свойств при смешении бинарных растворов электролитов в неводных растворителях, в литературе отсутствуют.

3. Экспериментальная часть

В работе был использован МП производства фирмы, Scharlau с содержанием основного вещества не менее 99,5 масс. %, который осушали молекулярными ситами марки «4А» и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. В результате содержание основного вещества по данным хроматографического анализа составляло не менее 99,9 масс. %, содержание воды, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0,02 масс. %. Все соли, использованные в работе, были очищены и осушены по известным методикам. Охлаждение солей после сушки и постоянное их хранение до использования осуществлялось в эксикаторе над осушающим агентом. Бинарные растворы готовили по массе растворителя и растворяемого вещества, трехкомпонентные - смешением бинарных изомоляльных растворов.

Теплоёмкость растворов измеряли в герметичном калориметре с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры. Калориметрическая ячейка представляла собой стеклянный посеребренный сосуд Дьюара объёмом 280 см³, в который через крышку введены платиновый термометр сопротивления, мешалка, нагреватель и холодильник. Измерение сопротивления термометра проводилось с помощью моста постоянного тока МОД-61 и зеркального гальванометра М 195/2. Термометрическая чувствительность калориметра составила $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ К. Количество подведенной в систему энергии измеряли компенсационным методом при помощи потенциометра постоянного тока Р 309 и хронографа 21 ПМ. Калориметрическая ячейка термостатировалась в двойном термостате с точностью поддержания температуры $\pm 0,001$ К. Погрешность измерения C_p составляла $2 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К). Тепловое значение калориметра определяли по свежеперегнанной бидистиллированной воде.

Плотности растворов измеряли пикнометрическим методом повышенной точности, а для ряда двухкомпонентных систем в области больших разбавлений магнитно-поплавковым денсиметром. Погрешность измерения плотности составляла соответственно $\Delta\rho = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ и $\Delta\rho = \pm 3 \cdot 10^{-6}$ г·см⁻³. Калибровка магнитно-поплавкового денсиметра и пикнометрической установки проводилась по свежеперегнанной бидистиллированной воде. Надежность работы калориметрической и

денсиметрических установок была проведена измерением C_p и ρ водных растворов хлорида калия.

4. Результаты измерения теплоёмкости и плотности растворов, необходимые расчеты и обсуждение полученных данных

В работе при температуре 298,15 К измерены теплоёмкость C_p и плотность ρ двух- и трехкомпонентных растворов электролитов в МП, результаты измерений представлены в табл. 1-2. В табл. 1-2 погрешность измерения плотности $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для пикнометрического и $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ для магнитно-поплавкового методов.

Таблица 1

Теплоёмкость (C_p , Дж·(г·К)⁻¹) и плотность (ρ , г·см⁻³) двух- и трехкомпонентных растворов электролитов в МП и смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К

m моль·(кг р-ля) ⁻¹	$C_p \pm \Delta C_p$	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	$C_p \pm \Delta C_p$	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ
KSCN–МП				Cd(SCN) ₂ –МП			
0,0000	1,753±0,002	0,0000	1,028022	0,0000	1,753±0,002	0,0000	1,028022
0,1007	1,751±0,002	0,0493	1,030711	0,1013	1,738±0,002	0,0405	1,034584
0,2994	1,747±0,002	0,1000	1,033360	0,3012	1,714±0,002	0,1058	1,044990
0,5032	1,746±0,002	0,3009	1,04337	0,4998	1,694±0,002	0,3091	1,07620
0,7501	1,744±0,002	0,5008	1,05298	0,7505	1,672±0,002	0,5114	1,10622
1,0010	1,745±0,002	0,7502	1,06443	1,0001	1,654±0,002	0,7008	1,13343
1,2504	1,747±0,002	1,0011	1,07558	1,2507	1,637±0,002	1,0050	1,17522
-	-	1,2501	1,08618	-	-	1,2497	1,20695
Ca(NO ₃) ₂ – МП				Cd(NO ₃) ₂ – МП			
0,1012	1,745±0,002	0,0288	1,031500	0,0977	1,734±0,002	0,0297	1,033521
0,3022	1,731±0,002	0,0991	1,03977	0,2021	1,717±0,002	0,0495	1,037135
0,5009	1,716±0,002	0,3001	1,06211	0,2971	1,703±0,002	0,1027	1,04686
0,7510	1,700±0,002	0,5066	1,08399	0,5513	1,675±0,003	0,3004	1,08218
0,9975	1,686±0,002	0,7676	1,11051	0,7675	1,644±0,002	0,5006	1,11697
-	-	1,0376	1,13666	-	-	0,7497	1,15909
KI–BaI ₂ –МП				NaI–RbI–МП			
0,0991	1,722±0,002	0,1008	0,951765	0,1017	1,737±0,002	0,1008	0,959982
0,3004	1,666±0,002	0,3017	1,09643	0,2991	1,706±0,002	0,3055	1,06906
0,5010	1,622±0,002	0,5078	1,14094	0,5011	1,681±0,002	0,5138	1,09586
0,7509	1,581±0,002	0,7570	1,19270	0,7504	1,655±0,002	0,7582	1,12633
1,0004	1,556±0,002	1,0079	1,24234	1,0007	1,643±0,002	1,0130	1,15736
-	-	1,2660	1,29113	-	-	1,5218	1,21553
NaI–KI–МП				KI–RbI–МП			
0,1015	1,740±0,002	0,1054	1,03962	0,1012	1,732±0,002	0,1018	1,04298
0,2998	1,719±0,002	0,3008	1,06234	0,3034	1,694±0,002	0,3032	1,07287
0,5016	1,699±0,002	0,5080	1,08512	0,5070	1,660±0,002	0,5185	1,10385

0,7557	1,689±0,002	0,7698	1,11286	0,7579	1,628±0,002	0,7925	1,14190
1,0055	1,685±0,002	1,0233	1,13880	1,0091	1,604±0,002	1,0167	1,17231
NaI–CdI ₂ –МП				KSCN –Cd(SCN) ₂ –МП			
0,1020	1,718±0,002	0,0979	1,04799	0,0998	1,742±0,002	0,1033	1,03820
0,2998	1,655±0,002	0,3011	1,08833	0,3003	1,727±0,002	0,4031	1,06619
0,4875	1,602±0,002	0,4999	1,11674	0,5001	1,716±0,002	0,5017	1,07521
0,7501	1,538±0,002	0,7501	1,16374	0,7501	1,701±0,002	0,7497	1,09712
0,9999	1,479±0,002	0,9998	1,21919	1,0001	1,688±0,002	1,0008	1,11849
1,2502	1,427±0,002	1,2532	1,26385	1,2501	1,684±0,002	1,2013	1,13503
1,5000	1,381±0,002	1,5001	1,30613	1,5010	1,680±0,002	1,5029	1,15889
KI–CdI ₂ –МП				NaNO ₃ –Cd(NO ₃) ₂ –МП			
0,0992	1,719±0,002	0,1022	1,04815	0,1002	1,740±0,002	0,1006	1,03953
0,2999	1,654±0,002	0,3034	1,09002	0,3017	1,718±0,002	0,3011	1,06145
0,5008	1,595±0,002	0,5120	1,13113	0,5045	1,702±0,002	0,5007	1,08298
0,7512	1,533±0,002	0,7829	1,18310	0,7506	1,693±0,002	0,7480	1,10903
1,0018	1,474±0,002	1,0820	1,22831	1,0003	1,694±0,002	1,0012	1,13477
1,2543	1,424±0,002	-	-	1,2501	1,685±0,002	1,2520	1,15956
KI–МП–H ₂ O (X _{МП} =0,025)				RbI–МП–H ₂ O (X _{МП} =0,025)			
0,0000	4,027±0,002	0,0000	1,00486	0,0000	4,027±0,002	0,0000	1,00486
0,1001	3,950±0,006	0,0956	1,01632	0,1003	3,930±0,006	0,0997	1,02091
0,3011	3,805±0,005	0,3182	1,04249	0,3003	3,753±0,007	0,3002	1,05260
0,5024	3,675±0,003	0,5174	1,06527	0,5012	3,591±0,004	0,5004	1,08343
1,0096	3,378±0,003	0,9914	1,11777	1,0016	3,240±0,003	0,9987	1,15736
1,4973	3,139±0,002	1,4851	1,16964	1,4993	2,956±0,003	1,5007	1,22807
2,0022	2,930±0,002	2,0212	1,22303	2,0012	2,714±0,002	2,0020	1,29435
KI–МП–H ₂ O (X _{МП} =0,050)				RbI–МП–H ₂ O (X _{МП} =0,050)			
0,0000	3,878±0,002	0,0000	1,01273	0,0000	3,878±0,002	0,0000	1,01273
0,1010	3,804±0,005	0,0981	1,02441	0,1011	3,785±0,003	0,0987	1,02858
0,3058	3,664±0,006	0,3010	1,04810	0,3008	3,615±0,005	0,3010	1,06043
0,5060	3,543±0,003	0,5195	1,07299	0,5009	3,461±0,003	0,5019	1,09128
0,9959	3,280±0,006	0,9853	1,12441	0,9987	3,128±0,002	0,9993	1,16471
1,5005	3,048±0,003	1,5027	1,17850	1,5005	2,852±0,002	1,5017	1,23503
2,0038	2,856±0,002	2,0303	1,23048	2,0013	2,623±0,002	2,0024	1,30141

Таблица 2

Плотность трехкомпонентных растворов электролитов в МП при 298,15 К

m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ, г·см ⁻³	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ, г·см ⁻³	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ, г·см ⁻³	m моль·(кг р-ля) ⁻¹	ρ, г·см ⁻³
BaI ₂ – CdI ₂ –МП				RbI– CdI ₂ –МП			
0,0000	1,02802	0,3049	1,12018	0,0000	1,02802	1,0295	1,24894
0,0992	1,05858	0,5034	1,17734	0,3020	1,09607	1,3165	1,30554
0,1996	1,08888	0,7545	1,24629	0,5056	1,14036	1,5004	1,34061
0,3017	1,09643	1,0041	1,31158	0,7650	1,19507	-	-

*) для трехкомпонентных растворов электролитов в МП $m = m_{общ.} = (m_1 + m_2) / 2$

На основании полученных значений σ C_p и ρ были рассчитаны кажущиеся мольные величины Φ_C , Φ_V растворенных веществ, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 1. В МП, как в большинстве неводных растворителей, электролиты имеют положительные значения Φ_C , как правило, возрастающие с ростом концентрации раствора. Напротив, в смешанном растворителе МП-Н₂О с небольшими добавками МП, как в воде, значения Φ_C отрицательны, но с увеличением содержания МП происходит их возрастание и переход в область положительных значений. Данный факт означает, что в отличие от воды, при образовании раствора определенной концентрации в МП в расчете на моль растворенного вещества происходит увеличение теплоемкости раствора относительно C_p растворителя. Для нахождения стандартных парциальных мольных теплоемкостей ($\bar{C}_{p,2}^o$) и объемов (\bar{V}_2^o) всех исследованных электролитов, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида (1). Рассчитанные значения $\bar{C}_{p,2}^o$, \bar{V}_2^o представлены в табл.3.

$$\Phi = \Phi^o + a m^{1/2} + b m, \quad (1)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, m – моляльная концентрация.

Таблица 3

Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^o$ (Дж/(моль·К)) и объёмы \bar{V}_2^o (см³/моль) электролитов в МП и смешанном растворителе МП-Н₂О при 298,15 К

Электролит	$\bar{C}_{p,2}^o$	\bar{V}_2^o	Электролит	$\bar{C}_{p,2}^o$	\bar{V}_2^o
Ca(NO ₃) ₂	209±15	43,0±0,3	KI X _{МП} =0,025	-124±10	45,4±0,2
Cd(NO ₃) ₂	190±20	54,0±0,3	KI X _{МП} =0,050	-117±10	46,5±0,2
KSCN	139±10	41,5±0,2	RbI X _{МП} =0,025	-139±10	50,5±0,2
Cd(SCN) ₂	220±10	66,5±0,3	RbI X _{МП} =0,050	-131±10	51,7±0,2

Разделение величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o исследованных электролитов в МП на ионные составляющие проводили на основании предложенной и обоснованной ранее* системы стандартных значений теплоемкости и объема ионов в МП.

*Новиков А.Н. Теплоемкость однозарядных неорганических ионов в метилпирролидоне при 298,15 К // Журн. физ. химии. –2009. – Т.83, №1. – С. 13–16.

Новиков А.Н. Стандартные парциальные мольные объёмы ионов в N–метилпирролидоне при 298.15 К // Журн. физ. химии. –2009. – Т.83, №3. – С. 414–417.

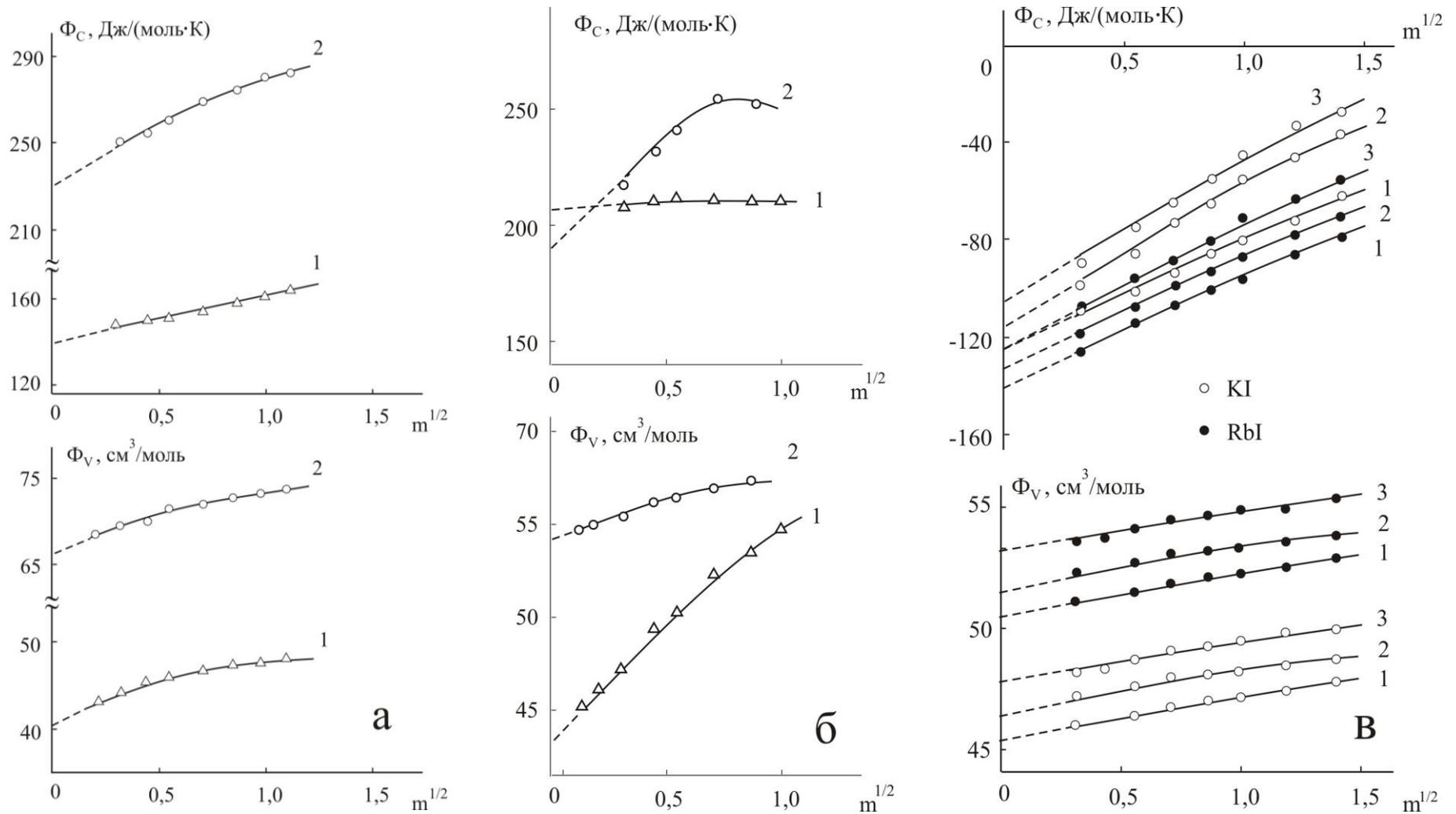


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей Φ_C и объемов Φ_V при 298,15 К

а - тиоцианатов калия и кадмия в МП: 1 – KSCN , 2 – $\text{Cd}(\text{SCN})_2$,

б - нитратов кальция и кадмия в МП: 1 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$,

в - иодидов калия и рубидия в смешанном растворителе МП–вода при $X_{\text{МП}}$: 1 – 0,025, 2 – 0,05, 3 – 0,10 (1,2 – наши данные, 3 – литературные данные)

При этом опирались на условие аддитивности стандартных парциальных мольных величин и значения $\bar{C}_{p,i}^o$, \bar{V}_i^o для иона калия и нитрат-иона в МП. Результаты расчета приведены в табл. 4

Таблица 4

Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,i}^o$ (Дж/(моль·К)) и объемы \bar{V}_i^o (см³/моль) ионов в МП и смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К

Ион	$\bar{C}_{p,i}^o$	\bar{V}_i^o	Ион	$\bar{C}_{p,i}^o$	\bar{V}_i^o
Ca ²⁺	9	-5,6	K ⁺ (X _{МП} =0,025)	-54	14,4
Cd ²⁺	-10	5,4	K ⁺ (X _{МП} =0,050)	-51	14,7
SCN	112	30,4	Rb ⁺ (X _{МП} =0,025)	-69	19,5
* K ⁺	29	11,2	Rb ⁺ (X _{МП} =0,050)	-65	19,9
* NO ₃ ⁻	100	24,3	I (X _{МП} =0,025)	-70	31,0
			I (X _{МП} =0,050)	-66	31,8

Одна из концепций разделения $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o на отдельные вклады основана на модельных представлениях Фрэнка, Ивенса, Вена. В этом случае величины $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o могут быть представлены уравнениями (2,3):

$$\bar{C}_{p,i}^o = C_{p,i}^o(\text{собств.}) + \Delta C_{p,i}^o(\text{сольват.}) + \Delta C_{p,i}^o(\text{структ.}) + \Delta C_{p,i}^o(\text{сн. в.}), \quad (2)$$

$$\bar{V}_i^o = V_{i(\text{собств.})}^o + \Delta V_{i(\text{эл.})}^o + \Delta V_{i(\text{структ.})}^o + \Delta V_{i(\text{сн. в.})}^o, \quad (3)$$

где $C_{p,i}^o(\text{собств.})$, $V_{i(\text{собств.})}^o$ - собственные теплоемкость, объем иона в растворе, $\Delta C_{p,i}^o(\text{сольват.})$ - изменения теплоемкости растворителя вследствие образования сольватов (исключая специфическую сольватацию), $\Delta V_{i(\text{эл.})}^o$ - изменения объема растворителя вследствие электрострикции, $\Delta C_{p,i}^o(\text{структ.})$, $\Delta V_{i(\text{структ.})}^o$, $\Delta C_{p,i}^o(\text{сн. в.})$, $\Delta V_{i(\text{сн. в.})}^o$ - изменения теплоемкости, объема растворителя вызванные соответственно реорганизацией первичной структуры растворителя и специфическим взаимодействием ионов с молекулами растворителя.

Ионы Ca²⁺ и Cd²⁺ имеют близкие электростатические характеристики, но сильно отличаются по способности к донорно-акцепторному взаимодействию, поэтому возможно оценить влияние специфических взаимодействий на величины $\bar{C}_{p,i}^o$, \bar{V}_i^o . Учитывая одинаковый заряд и почти равные размеры ионов Ca²⁺ и Cd²⁺, а значит близкие значения первых трех вкладов уравнений (2,3), разность значений

$\bar{C}_{p,i}^0$, \bar{V}_i^0 для данных ионов позволяет определить вклад специфических взаимодействий для иона Cd^{2+} . В результате получены значения $\Delta C_{p,i(\text{сн. вэ.})}^0 = -19$ Дж/(моль·К), $\Delta V_{i(\text{сн. вэ.})}^0 = 11$ см³·моль⁻¹. Таким образом, специфические взаимодействия ионов с молекулами растворителя довольно значительно понижают величину $\bar{C}_{p,i}^0$ и увеличивают \bar{V}_i^0 .

Система разделения величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o в смешанном растворителе МП-Н₂О при мольных долях $X_{\text{МП}}=0,025-0,050$ в литературе отсутствует. Однако, для других составов МП-Н₂О ранее* была предложена шкала стандартных значений $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o , основанная на методах сравнительного расчета и опирающаяся на соотношения вида :

$$\bar{C}_{p,2(i)}^o(\text{МП-Н}_2\text{О}) = a_c \bar{C}_{p,2(i)}^o(\text{Н}_2\text{О}) \quad (4)$$

$$\bar{V}_{2(i)}^o(\text{МП-Н}_2\text{О}) = a_v \bar{V}_{2(i)}^o(\text{Н}_2\text{О}), \quad (5)$$

где a_c, a_v – эмпирические коэффициенты.

Можно предположить, что подобные линейные зависимости соблюдаются и для смесей МП-Н₂О с $X_{\text{МП}}=0,025-0,050$. Обработка полученных данных приводит к следующим значениям коэффициентов a_c и a_v в уравнениях (4-5): $a_c = 0,9612$, $a_v=1,0044$ при $X_{\text{МП}}=0,025$; $a_c = 0,9070$, $a_v= 1,0288$ при $X_{\text{МП}}=0,050$ и позволяет рассчитать значения $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o ионов. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема трехкомпонентных растворов электролитов в МП при смешении изомоляльных бинарных растворов по уравнениям вида (6) были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_c и δ_v .

$$\delta_Y = \frac{Y_{\text{эксн.}} - Y_{\text{адд}}}{Y_{\text{адд}}} 100\% , \quad (6)$$

где $Y_{\text{эксн.}}$ – экспериментальные значения C_p или V трехкомпонентных растворов, $Y_{\text{адд}}$ – аддитивные значения C_p или V растворов, которые рассчитываются по уравнению (7):

*Новиков А.Н. Концентрационные зависимости теплоемкости растворов иодидов щелочных металлов в смешанном растворителе N-метилпирролидон-вода при 298,15 К // Журн. физ. химии. –2010.– Т.84, №9. – С. 1670–1675.

Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. Объемные свойства растворов галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе метилпирролидон-вода при 298,15 К // Журн. физ. химии. – 2008. Т. 82, №7. – С. 1270–1274.

$$Y_{add} = \frac{Y_1 g_1 + Y_2 g_2}{g_1 + g_2}, \quad (7)$$

где Y_1 , Y_2 и g_1 , g_2 – соответственно C_p или V и массы бинарных растворов.

Для систем, образованных близкими по природе электролитами одинакового валентного типа* (рис. 2а), наблюдаются значительные отклонения свойств от аддитивности.

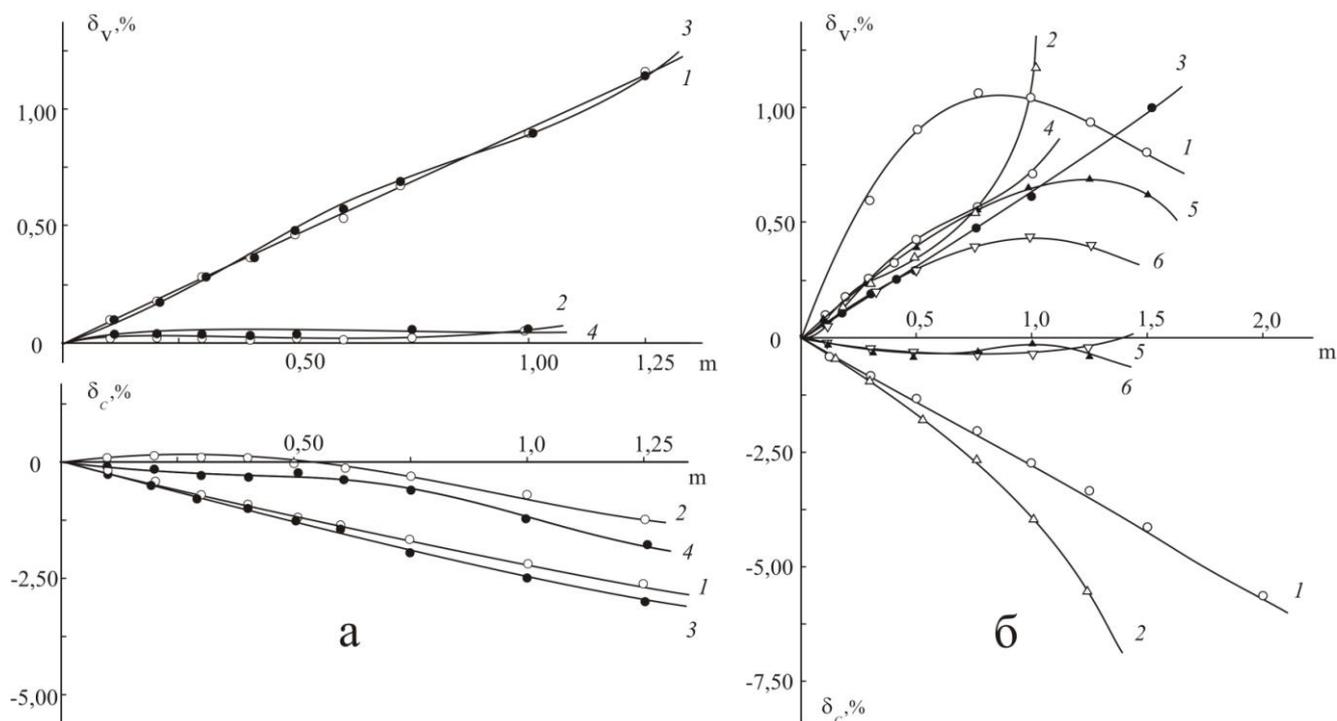


Рис. 2. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v от концентрации растворов при 298,15 К;

а - 1 - NaI–KI–МП, 2 - KI–RbI–МП, 3 - NaI–RbI–МП, 4 - KI–BaI₂–МП;

б - 1 - NaI–CdI₂–МП, 2 - KI–CdI₂–МП, 3 - RbI–CdI₂–МП, 4 - BaI₂–CdI₂–МП,
5 - KSCN–Cd(SCN)₂–МП, 6 - NaNO₃–Cd(NO₃)₂–МП

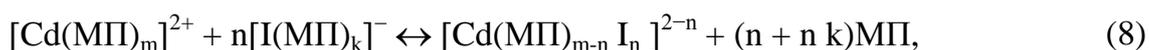
Величины $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$, что соответствует уменьшению C_p и увеличению V при смешении. Такой характер зависимости может быть обусловлен преобладанием процессов ионного взаимодействия. Протеканию таких процессов способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости апротонных дипольных растворителей, так и меньшая сольватация анионов в таких растворителях, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях.

* На рис.2а для сравнения приведены также данные для системы KI–BaI₂–МП с электролитами различного валентного типа

Т.к. величины кажущихся мольных теплоемкостей Φ_C , характеризующие изменение теплоемкости раствора по сравнению теплоемкостью индивидуального растворителя, для электролитов в МП лежат в положительной области значений, это является свидетельством того, что в отличие от водных растворов, при образовании растворов в МП происходит увеличение теплоемкости системы. Поэтому процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате приводит к увеличению объема.

Для рассматриваемых систем, образованных близкими по природе электролитами одинакового валентного типа перераспределение молекул растворителя в пользу более сольватирующегося катиона, приводящее к увеличению C_p и уменьшению V , не оказывает существенного воздействия, т.к. различия в энтальпиях сольватации ($\Delta_{\text{сольв}}H^\circ$) ионов Na^+ и особенно K^+ и Rb^+ в МП незначительны. Однако в системе $\text{KI}-\text{BaI}_2$ -МП с различным валентным типом электролитов и большими различиями в величинах энтальпий сольватации ($\Delta_{\text{сольв}}H^\circ_{\text{Ba}^{2+}} = -1477$ кДж/моль, $\Delta_{\text{сольв}}H^\circ_{\text{K}^+} = -389$ кДж/моль) перераспределение молекул МП в пользу более сольватирующегося катиона Ba^{2+} в значительной степени компенсирует эффект ионного взаимодействия и в результате приводит к небольшим отклонениям от аддитивности. Только при больших концентрациях электролитов начинает превалировать эффект ионного взаимодействия, что проявляется в уменьшении величин δ_c .

Зависимости коэффициентов аддитивности от концентрации трехкомпонентных растворов, содержащих в качестве одного из электролитов соль s-элемента, а в качестве второго – соль кадмия – d-элемента, склонного к образованию комплексов, представлены на рис. 2б. В таких системах отклонения от аддитивности значительны, а концентрационные зависимости δ_c и δ_v имеют более сложный характер. На изменение теплоемкости и объема в системах с возможным комплексообразованием видимо наиболее существенное влияние оказывает конкуренция двух процессов, происходящих при смешении бинарных растворов, - образование ацидокомплексов по схеме:



вызывающее уменьшение C_p и увеличение V и перераспределение влияния ионов на растворитель вследствие их неодинаковой способности к сольватации приводящее к увеличению C_p и уменьшению V .

Во всех исследованных системах преобладает первый процесс, поэтому величины $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$. Вместе с тем в литературе отмечается малая вероятность вхождения нитрат-иона во внутреннюю координационную сферу комплексов, но не исключается возможность образования ионных ассоциатов, а также установлена меньшая устойчивость тиоцианатных комплексов кадмия в апротонных диполярных растворителях. Следствием этого, вероятно, является тот факт, что растворы в МП, содержащие тиоцианаты и нитраты металлов, имеют меньшие отклонения от аддитивности, особенно для теплоемкости (рис.2б). Наблюдаемое для ряда систем (рис.2б) уменьшение величин δ_v при высоких концентрациях растворов, может быть следствием эффекта упаковки, приводящего к уменьшению объема при смешении разнородных частиц растворителя и растворенного вещества.

Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема трехкомпонентных растворов электролитов в смешанном растворителе МП-вода были использованы результаты собственных исследований и весь массив литературных данных о свойствах растворов электролитов в смесях МП-Н₂О. Зависимости величин δ_c и δ_v от состава смешанного растворителя МП-Н₂О представлены на рис. 3.

Обращают на себя внимание значительные отклонения величин C_p и V от аддитивности, зависимости имеют экстремумы, расположенные в области составов ~0,3 мольной доли МП. Такой характер кривых $\delta = f(X_{\text{МП}})$ указывает на то, что имеющее место в бинарной системе МП-Н₂О специфическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию наиболее устойчивого из возможных ассоциатов состава МП·2Н₂О, является определяющим и при формировании трехкомпонентных растворов КИ-МП-Н₂О. Исследованиями системы МП-Н₂О установлено, что образование ассоциатов МП·2Н₂О в растворах приводит к увеличению теплоемкости, уменьшению объема системы и появлению экстремумов на концентрационных зависимостях избыточных термодинамических функций. Данные рис 3 доказывают, что присутствие электролита не меняет знак отклонений

C_p и V от аддитивности, но приводит к уменьшению величины этих отклонений, причем, как следует из рис. 4, наиболее резкое в смесях с содержанием. $X_{МП} = 0,3-0,5$. Возможно, введение иона в растворитель такого состава приводит к разрушению водородных связей между компонентами в ассоциатах и следовательно к значительному снижению теплоемкости и увеличению объема.

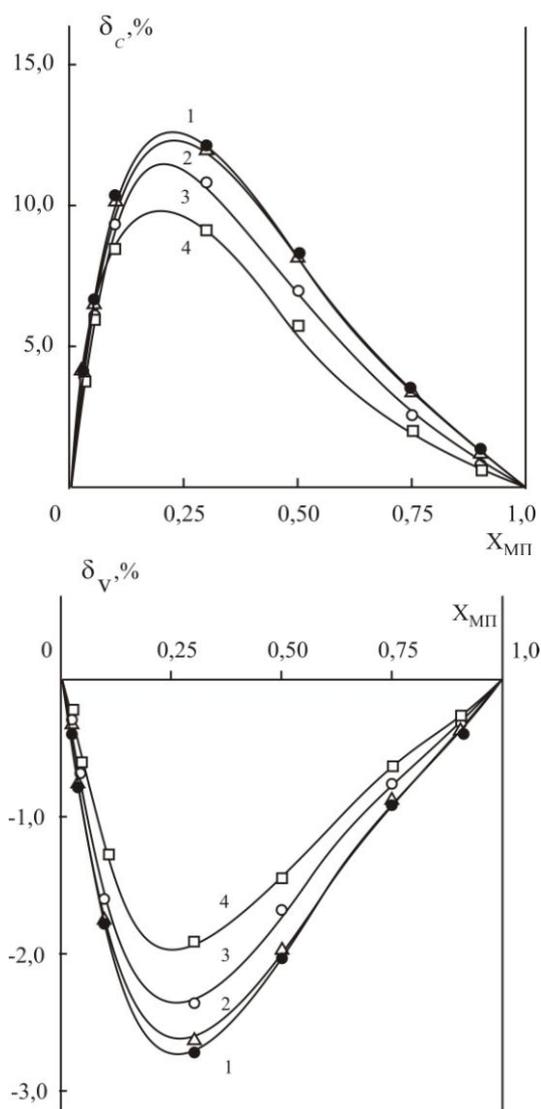


Рис. 3. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v системы KI–МП–H₂O от состава смешанного растворителя при 298,15 К. Концентрация KI: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,30; 4 – 0,75 моль/кг р-ля.

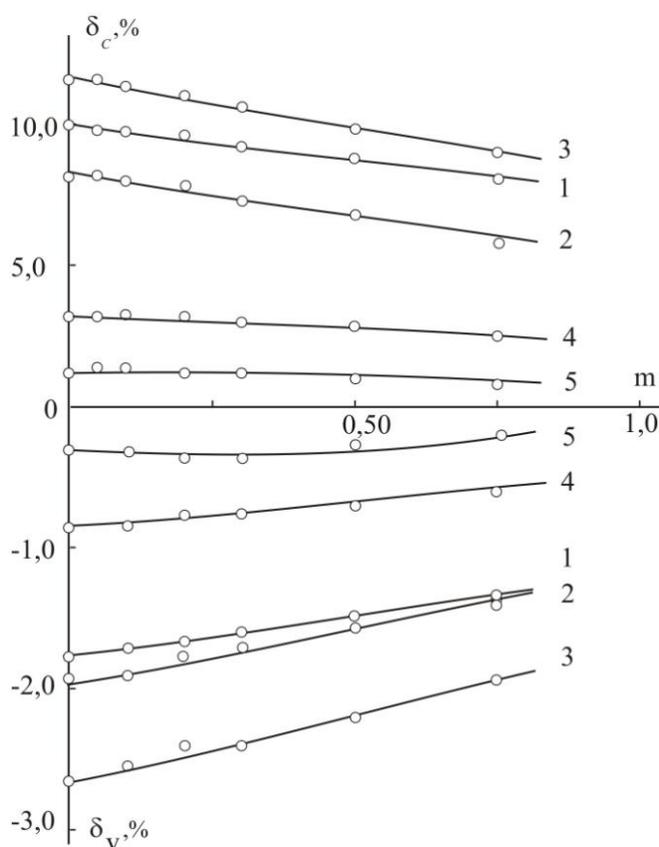


Рис. 4. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v системы KI–МП–H₂O от концентрации электролита $X_{МП}$: 1 – 0,1; 2 – 0,33; 3 – 0,50; 4 – 0,75; 5 – 0,90.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально при 298,15 К измерены теплоёмкости и плотности бинарных растворов KSCN–МП, Cd(SCN)₂–МП, Ca(NO₃)₂–МП, Cd(NO₃)₂–МП и трехкомпонентных растворов NaI–KI–МП, NaI–RbI–МП, KI–RbI–МП, NaI–CdI₂–МП, KI–CdI₂–МП, KI–BaI₂–МП, BaI₂–CdI₂–МП, NaNO₃–Cd(NO₃)₂–МП, KSCN–Cd(SCN)₂–МП, а также KI и RbI в смешанном растворителе МП-вода с малым содержанием органического компонента.

2. Впервые определены представляющие интерес для термодинамики растворов стандартные парциальные мольные теплоёмкости и объёмы электролитов KSCN, Cd(SCN)₂, Ca(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ в МП, KI, RbI в смешанном растворителе МП-вода при X_{МП}=0,025 и X_{МП}=0,050.

3. На основании шкалы ионных составляющих в МП определены стандартные парциальные мольные теплоёмкости $\bar{C}_{p,i}^o$ и объёмы \bar{V}_i^o ионов Ca²⁺, Cd²⁺, SCN⁻ в МП; определены величины $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o ионов K⁺, Rb⁺, I⁻ в смешанном растворителе МП-вода при X_{МП}=0,025 и X_{МП}=0,050.

4. Проведен анализ влияния отдельных вкладов в величины стандартных парциальных мольных теплоёмкости и объёма ионов теплоёмкостей и объёмов ионов. Рассчитан вклад специфических взаимодействий в величины $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o ионов в МП.

5. На основе анализа соответствия аддитивности теплоёмкости и объёмных свойств трехкомпонентных растворов на основе МП установлены существенные отклонения для большинства исследованных систем. При смешении растворов электролитов в МП преобладающее значение имеют процессы ионного взаимодействия, на которые в некоторых случаях оказывают значительное влияние процессы пересольватации ионов. При смешении водного и неводного растворов электролита наиболее существенную роль играет взаимодействие компонентов смешанного растворителя.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Ионно-молекулярные взаимодействия в растворах тиоцианатов калия и кадмия в N-метилпироллидоне при 298,15 К по данным калориметрии и денсиметрии. // Журн. физ. химии. – 2013. Т. 87, №11. С. 1850–18543.

2. Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Теплоемкость и плотность растворов нитратов кальция и кадмия в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Журн. физ. химии. – 2013. Т. 87, №8. – С. 1328-1331.
3. Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н., Василёв В.А. Закономерности в изменении теплоемкости при смешении растворов электролитов в N-метилпирролидоне // Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC - 2013). СПб, 2013, с. 347-349.
4. Novikov A.N., Rassokhina L.Yu., Vasilyov V.A. Thermodynamical properties of calcium and cadmium nitrates in N-methylpyrrolidone at 298.15 K // Abstracts of the XIX International Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia:–Moscow, 2013. P.284.
5. Rassokhina L.Yu., Novikov A.N. Thermodynamical properties of potassium and cadmium thiocyanates in N-methylpyrrolidone at 298.15 K // Abstracts of the XIX International Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia:–Moscow, 2013. P.284.
6. Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Теплоемкость и плотность трехкомпонентных систем электролит-N-метилпирролидон-вода // Сб. материалов Всерос. конф. «Современные проблемы химической науки и образования»: в 2 т. Чебоксары: Изд-во Чуваш.ун-та, 2012. Т.1. С.146-147.
7. Доронин Я.И., Летка Ю.А., Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Объемные свойства растворов иодида бария в апротонных диполярных растворителях при 298,15 К // Тезисы докл. VII конф. молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2012. С.74-75.
8. Доронин Я.И., Кузнецова М.В., Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Теплоемкость и плотность трехкомпонентной системы KSCN – Cd(SCN)₂ – N-метилпирролидон при 298,15 К // Тезисы докл. VII конф. молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2012. С.73-74.
9. Борисенко А.Л., Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Аддитивность теплоемкости и плотности трехкомпонентных растворов электролит-N-метилпирролидон-вода. // Тезисы докл. VI конф. молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2011. С.19-20.
10. Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю., Доронин Я.И., Борисенко А.Л. Термодинамические свойства систем электролит – N-метилпирролидон – вода // Тезисы докл. XXVIII научной конф. проф-препод. состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, 2011, Ч. II, С.18.