

УДК 547.965:53.082.4:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ
НА ОСНОВЕ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Г. БЕЛИНСКАЯ, Б. А. БЕЛИНСКИЙ

(Кафедра физики)

Для растворов электролитов согласно термодинамике справедливо термодинамическое тождество

$$TdS = dU + PdV - \mu_e dN_e, \quad (1)$$

где μ_e — химический потенциал 1 кмолья электролита; N_e — число киломолей электролита.

Из (1) следует

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial V} \right)_T + P - \mu_e L_e, \quad (2)$$

где $L_e = \left(\frac{\partial N_e}{\partial V} \right)$ — молярная концентрация электролита. Поэтому изоэнтропийное уравнение состояния для раствора можно представить в виде [1]

$$\rho C^2 = G_s (P_{i0} + P + P_e), \quad (3)$$

где $P_{i0} = \left(\frac{\Delta U_{np}}{\Delta V_h} \right)_T$, $P_e = -\mu_e L_e$, ΔU_{np} — внутренняя энергия образования «дырки» объема ΔV_h в чистом растворителе.

Таким образом, при выполнении условий симметрии, свойственной бозе-конденсату, — $P_{i0} = \text{const}$ и $G_s = \text{const}$ по изотермам и при $P = \text{const}$, $\mu_e = \text{const}$ — должна наблюдаться линейная зависимость плотности энергии акустического поля жидкости от концентрации электролита. Но в таком случае мы можем получить весьма важный результат: рассчитать, зная значение G_s , P_{i0} , P , более важную величину, чем число гидратации, — химический потенциал растворенного вещества μ_e .

Известно, что знание химического потенциала открывает большие возможности в описании физико-химических свойств исследуемых систем, в том числе дает наиболее полное описание явлений сольватации и гидратации, чем число гидратации. Однако такое число введено, и наша задача теперь состоит в том, чтобы установить зависимость числа гидратации от химического потенциала.

Прежде всего следует отметить, что уравнение (3) позволяет обосновать известное эмпирическое правило Таммана [8], соглас-

но которому данное количество воды в растворе электролита ведет себя так же, как то же количество воды, находящееся под внешним давлением — $(P + P_e)$. Это первое положение правила. С другой стороны, ионы в растворе электролита оказывают такое же действие на молекулы растворителя, как и возрастание внутреннего давления в жидкости — $(P_{i0} + P_e)$. Это второе положение правила Таммана.

Действительно, для объяснения последнего термодинамического тождество можно представить в самом общем виде

$$TdS = dU(\zeta_i) + PdV, \quad (4)$$

где внутренняя энергия $U(\zeta_i)$ является функцией внутренних параметров ζ_i .

В таком случае, разлагая $U(\zeta_i)$ в ряд по ζ_i , после преобразований будем иметь

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \sum_{i=j} \left(\frac{\partial U_{np}(\zeta_i)}{\partial \zeta_i} \right)_{T, P, j} \times \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial V} \right)_{T, P, j} + P. \quad (5)$$

В частном случае, в качестве ζ_i может быть взято число «дырок», число частиц растворителя или растворяемого вещества в растворе, число киломолей этого вещества и т. п.

Учитывая это, для раствора электролита можно написать

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial N_o} \right)_{T, P, j} \left(\frac{\partial N_o}{\partial V} \right)_{T, P, j} + \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial N_e} \right)_{T, P, j} \left(\frac{\partial N_e}{\partial V} \right)_{T, P, j} + P, \quad (6)$$

где N_o — число киломолей растворителя; N_e — число киломолей электролита;

$\mu_o = \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial N_o} \right)_{T, P, j}$ — внутренняя энергия свя-

зи моля растворителя $\mu'_e = \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial N_e} \right)_{T, P, j}$

— внутренняя энергия связи киломоля электролита; $L_o = \left(\frac{\partial N_o}{\partial V} \right)_{T, P, j}$ — моляр-

ная концентрация растворителя; $L_e = \left(\frac{\partial N_e}{\partial V}\right) T, P, i$ — молярная концентрация электролита. В таком случае получим (3) со следующими значениями давлений: $P_{io} = \mu_o L_o$; $P_e = \mu_e L_e$ и, следовательно, $\mu_e' = \mu_e$.

Таким образом, внутренняя энергия связи электролита по модулю оказалась равной его химическому потенциалу. Такова физическая расшифровка второго положения эмпирического правила Таммана.

Теперь это правило следует уточнить: ионы в растворе электролита оказывают такое же действие не на молекулы, а на их античастицы — «дырки» растворителя, как и возрастание внутреннего или внешнего давления в жидкости. Ведь сжимаются не молекулы, а свободный объем в результате захлопывания, уменьшения числа «дырок», образованных возбуждением (вырыванием из среднего силового поля раствора) только молекул растворителя, так как при сравнительно низких концентрациях вероятность вырывания молекул электролита и образования соответствующих им «дырок» весьма мала. Последнее обусловлено явлением гидратации, которое, с одной стороны, приводит к малой вероятности существования при отмеченных условиях «голых» молекул электролита, с другой — к возникновению гидратов, объем которых существенно больше среднего объема, приходящегося на молекулу растворителя, а работа, необходимая для образования «дырки» и определяющая вероятность ее образования, согласно [1] $\Delta A = (P_{io} + P) \Delta V_h$ как раз и пропорциональна этому объему.

Таким образом, свободный объем, образованный наличием «дырок» гидратов, в растворе практически будет отсутствовать, и только в этом переносном смысле можно говорить о несжимаемости молекул электролита.

Из всего сказанного следует, что работа, необходимая для образования «дырки», численно равна энергии, которой обладает в силовом поле жидкости та частица, возбуждение (вырывание) которой и приводит к образованию «дырки». Это означает, что рассматриваемая энергия гидрата должна равняться сумме энергий связанных с ним молекул.

На этом основании число сольватированных молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу растворенного вещества, т. е. число гидратации, определяется отношением работы, необходимой для образования «дырки» гидрата, к работе, необходимой для образования «дырки» молекулы воды в растворе:

$$Z = \frac{A_{zu\partial}}{A_{H_2O}} = \frac{P_e \Delta V_{he}}{(P + P_{oi} + P_e) \Delta V_h}, \quad (7)$$

где ΔV_{he} — объем «дырки» гидрата; ΔV_h — объем «дырки» молекулы воды в растворе.

Выразим Z через измеряемые параметры, пользуясь следующими соотношениями:

$V_e = \frac{\mu_e}{L_e} = N_A \Delta V_{he}$ — молярный объем растворяемого вещества и в то же вре-

мя гидратов; $V_o = \frac{M_o}{\rho_o} = N_A \Delta V_h$ молярный объем воды; M_e — масса киломоля растворяемого вещества; M_o — масса киломоля растворителя; $P + P_{oi} + P_e = \frac{\rho C^2}{\Gamma_s}$ —

для раствора; $P_{oi} + P = \frac{\rho_o C_o^2}{\Gamma_{so}}$ — для чистой воды. Из этого следует

$$P_e = \frac{\rho C^2 - \rho_o C_o^2}{\Gamma_s}.$$

Поскольку механизм изменения свободного объема под действием давления при небольших концентрациях в растворе и в чистой воде один и тот же, то

$$\Gamma_s = \Gamma_{so} \text{ и } P_{oi, \text{ раст}} = P_{oi, \text{ воды}}.$$

В таком случае получим

$$Z = -\frac{\mu_e}{\mu} = \frac{P_e V_e}{(P_{oi} + P + P_e) V_o} = \frac{(\rho C^2 - \rho_o C_o^2) \frac{M_e}{c}}{\rho C^2 \frac{M_o}{\rho_o}} = \frac{\left(1 - \frac{\beta}{\beta_o}\right) \rho_o}{c} \times \frac{M_e}{M_o}, \quad (8)$$

где μ_e — молярный химический потенциал растворяемого вещества (электролита); μ — связанная энергия, приходящаяся на 1 кмоль воды в растворе; c — концентрация электролита, кг/м³; ρ_o — плотность воды; V_e — объем киломоля растворяемого вещества; V_o — объем киломоля растворителя; ρ — плотность раствора;

$\beta = \frac{1}{\rho C^2}$ и $\beta_o = \frac{1}{\rho_o C_o^2}$ — адиабатическая

сжимаемость соответственно раствора и растворителя.

Интересно отметить, что полученная нами формула (8) совпадает при малых концентрациях с ранее рассмотренной формулой И. Г. Михайлова [5]

$$Z_M = \frac{\rho - \rho_o \frac{\beta}{\beta_o} - c}{c} \cdot \frac{M_e}{M_o} \quad (9)$$

при условии $\rho_o = \rho - c$ для числа гидратации. Это совпадение не случайно, так как при выводе формулы предполагалось наличие объема, занимаемого гидратами, что с рассматриваемой точки зрения эквивалентно отсутствию в растворе «дырок», образованных возбуждением гидратов (вырыванием их из силового поля жидкости тепловым движением).

Формула А. Пасынского [6] также получена в предположении несжимаемости сольватного объема с учетом вероятности равенства плотности гидратного комплекса и плотности воды. Таким образом, формула А. Пасынского тоже находится в качественном согласии с формулой (8), которая учитывает влияние растворенного вещества

на растворитель. Если исключить это влияние, то число гидратации оценится отношением молярного химического потенциала растворяемого вещества к связанной энергии 1 моля чистой воды:

$$Z_1 = -\frac{\mu_e}{\mu_o} = \frac{P_e V_e}{(P_{oi} + P) V_o} = \frac{\rho C^2 - \rho_o C_o^2}{\rho_o C_o^2} \cdot \frac{\rho_o}{c} \cdot \frac{M_e}{M_o} \quad (10)$$

Формула (8) позволяет получить несколько меньшие значения для чисел гидратации, чем формула (10), кроме того, она более точно учитывает ситуацию в растворе.

Для оценки гидратации можно ввести по крайней мере еще одно число гидратации:

$$Z_2 = -\frac{\mu_e}{\mu_o} = -\frac{P_e V_e}{P_{oi} V_o}$$

Оно оценивает химический потенциал электролита по его отношению к внутренней энергии связи молекул растворителя. Таким образом, мы имеем целую систему безразмерных параметров — чисел гидратации Z , Z_1 и Z_2 , оценивающих химический потенциал электролита — основную характеристику гидратации — через соответствующие энергии молекул растворителя.

Определенная информация о числах гидратации может быть получена по данным сдвиговой вязкости раствора. В этом случае согласно [1] можно написать следующее соотношение:

$$\eta = \frac{3}{4} \rho C^2 \tau = \frac{3}{4} \Gamma_s (P_{oi} + P + P_e) \tau_o \times \left[e^{\frac{(P_{oi} + P + P_e) \Delta V_h}{kT}} - 1 \right], \quad (11)$$

которое представим в виде

$$\eta = \eta_o + \eta_e,$$

где

$$\eta_o = \frac{3}{4} \Gamma_s (P_{oi} + P) \tau_o \times \left[e^{\frac{(P_{oi} + P + P_e) \Delta V_h}{kT}} - 1 \right] \quad (12)$$

следует рассматривать как вязкость воды, время релаксации которой определяется полным давлением раствора;

$$\eta_e = \frac{3}{4} \Gamma_s P_e \tau_o \left(e^{\frac{(P_{oi} + P + P_e) \Delta V_h}{kT}} - 1 \right) \quad (13)$$

следует рассматривать как вклад в сдвиговую вязкость, вносимый растворяемым веществом.

В таком случае относительная вязкость в соответствии с [1] представится соотношением

$$\eta_{отн} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\rho C^2 - \rho_o C_o^2}{\rho_o C_o^2} =$$

Внутреннее давление, нелинейный параметр и химический потенциал исследуемых систем

| Вещество | $P_{oi} \cdot 10^{-5}, \text{Па}$ | $P_e \cdot 10^{-5}, \text{Па}$ | Γ_s | $\frac{\text{кДж}}{\mu, \text{моль}}$ |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------------------|
|----------|-----------------------------------|--------------------------------|------------|---------------------------------------|

T=293K

| | | | | |
|------------------|------|------|-----|----|
| H ₂ O | 3476 | — | 6,3 | — |
| Аланин 5 % | — | 3587 | 6,3 | 49 |
| Аланин 13 % | — | 3667 | 6,3 | 49 |
| Серин 4 % | — | 4175 | 6,3 | 49 |

T=333K

| | | | | |
|------------------|------|------|-----|----|
| H ₂ O | 3714 | — | 6,3 | — |
| Аланин 13 % | — | 4349 | 6,3 | 49 |

$$= \frac{P_e}{P_{oi} + P} \quad (14)$$

Однако можно отнести разность вязкостей не к вязкости η_o , а к вязкости раствора — непосредственно измеряемому параметру. Тогда будем иметь

$$\eta'_{отн} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\rho C^2 - \rho_o C_o^2}{\rho_o C_o^2} = \frac{P_e}{P_{oi} + P + P_e} \quad (15)$$

Сравнивая соответственно соотношения (8, 10, 14, 15), легко установить, что Z и Z_1 можно рассчитать по значениям вязкости:

$$Z = \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta} \right) \frac{\rho_o}{c} \cdot \frac{M_e}{M_o},$$

$$Z_1 = \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \right) \frac{\rho_o}{c} \cdot \frac{M_e}{M_o} \quad (16)$$

Таким образом, вопрос о возможности определения числа гидратации по параметрам, характеризующим явление переноса, например сдвиговой вязкости, решается положительно.

Проведенная оценка связи сдвиговой вязкости с гидратацией позволяет в определенной мере продвинуться в понимании формулы Эйнштейна [7]:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{5}{2} \varphi,$$

что можно показать на примере анализа результатов комплексных исследований водных растворов аминокислот [2, 5].

На рис. 1 дана зависимость плотности энергии акустического поля этого раствора от давления по изотермам при $L_e = \text{const}$. Эта зависимость действительно является линейной.

На рис. 2 показана зависимость плотности энергии акустического поля от

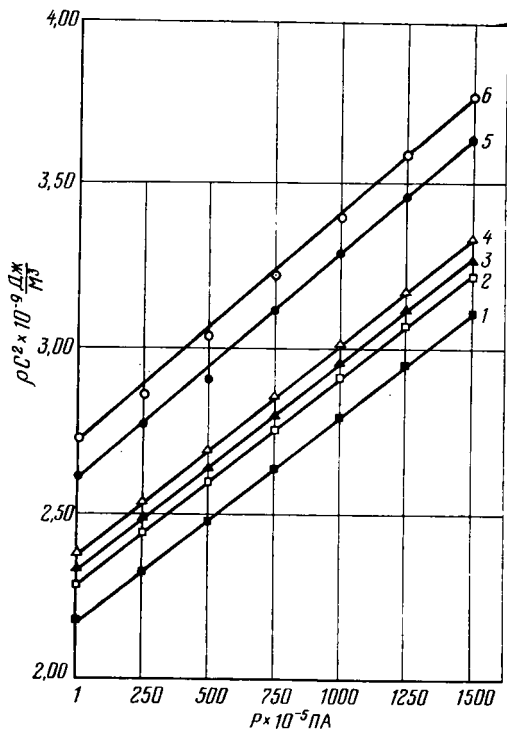


Рис. 1. Зависимость плотности энергии акустического поля водных растворов аминокислот от давления при $L_e = \text{const}$ по изотермам.

1 — H_2O 293К; 2 — серин 4 % 293К; 3 — H_2O 333К; 4 — валин 6 % 293К; 5 — аланин 13 % 293К; 6 — аланин 13 % 333К.

концентрации при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, и эта зависимость линейная. Последнее позволило рассчитать нелинейные акустические параметры раствора, значения давлений P_{0i} , P_e , химический потенциал — μ и числа гидратации Z , Z_1 (таблица). Результаты этих расчетов сведены в таблицы [4].

Заключение

Гидратация и число гидратации определяются сжимаемостью не самих молекул,

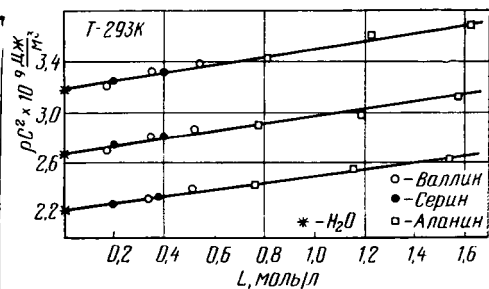


Рис. 2. Зависимость плотности энергии акустического поля водных растворов аминокислот от молярной концентрации при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

гидратов, образующих раствор, а сжимаемостью соответствующего им свободного объема жидкости.

Число гидратации раствора электролита наиболее целесообразно определять по отношению химического потенциала электролита к связанной энергии растворителя в растворе.

Измерение плотности энергии акустического поля раствора в зависимости от концентрации по изотермам ввиду линейности этой зависимости позволяет определить на основе изотропного уравнения ряд важных параметров, в том числе давление жидкости, обусловленное наличием растворенного вещества, и по его значениям непосредственно рассчитать химический потенциал этого вещества.

Важно подчеркнуть, что акустический метод дает возможность измерять не только числа гидратации, но и химические потенциалы растворяемого электролита в растворе.

Установлена зависимость числа гидратации от концентрационной зависимости сдвиговой вязкости, что открывает возможность его определения по данным измерения сдвиговой вязкости.

Проведенный анализ результатов комплексных исследований водных растворов аланина, валина и серина показал удовлетворительное соответствие их предложенной теоретической схеме.

ЛИТЕРАТУРА

- Белинская Л. Г., Белинский Б. А. Применение молекулярной акустики к исследованию явления гидратации. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 17. — 2. Белинская Л. Г., Ефремцев В. Г., Ефремцев Н. Г. К оценке величины химического потенциала водных растворов аминокислот. М., 1980, деп. в ВИНТИ 15 авг. 1980 г., № 3701—80. — 3. Белинская Л. Г., Белинский Б. А., Ефремцев В. Г., Ефремцев Н. Г. Зависимость гидратации аминокислот от давления. М., 1980, деп. в ВИНТИ 15 авг. 1980 г., № 3700—80. — 4. Белинская Л. Г., Ефремцев В. Г., Ефремцев Н. Г. Гидратация пролина при высоком давлении. М., 1980, деп. в ВИНТИ, № 3703—80. — 5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. — 6. Пасынский А. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов. — ЖФХ, 1938, № 8, с. 385 и 1938, № 11, с. 606. — 7. Einstein A. Ann. Phys. 1906, Bd. 19, № 2, S. 289. — 8. Тампан Г. — Z. Phys. Chemie, 1893, Bd. 11, S. 676.

Статья поступила 7 апреля 1981 г.