

УДК 538.8

ГИДРАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. Г. БЕЛИНСКАЯ, Б. А. БЕЛИНСКИЙ

(Кафедра физики)

Проведен анализ приближений, на основе которых конкретизируются понятия гидратации и числа гидратации в соответствии с классическими и современными физическими представлениями. Анализ изоэнтропийного уравнения состояния акустического поля жидкости позволяет установить связь между числом гидратации и химическим потенциалом раствора.

В работах [2, 3] рассматривались вопросы, связанные с применением акустической спектроскопии в исследованиях гидратации водных растворов биоэлектролитов. При использовании изоэнтропийного уравнения состояния жидкости было установлено, что число гидратации является функцией химического потенциала электролита, который может быть непосредственно определен при акустических измерениях водных растворов электролита. Последнее обстоятельство представляется весьма интересным и перспективным, поскольку на основании акустических данных можно определять не только число гидратации, но и более важный параметр — химический потенциал электролита в его водном растворе.

В связи с этим возникла необходимость развернутого обоснования введения химического потенциала электролита в термодинамическое тождество, лежащее в основе работы [2], и конкретизации физической сущности понятия числа гидратации.

Имеет определенный смысл на первом этапе дать это обоснование, исходя из двух путей: классического, основанного на представлениях А. Пасынского [5], которое справедливо для сильно разбавленных растворов и предполагает существование квазичастиц — гидратов — и главной их характеристики — числа гидратации; и более позднего, согласно которому гидратация — любое взаимодействие молекул воды с

молекулами электролита, причем она не обязательно должна быть связана с возникновением гидратов, следовательно, в этом случае число гидратации будет лишено какого-либо физического смысла. На втором этапе дать обоснование на основе теории акустического поля жидкости.

Итак, рассмотрим термодинамическое тождество для многокомпонентного раствора:

$$T dS = dU + P dV - \sum \mu_i dN_i, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура; U — внутренняя энергия; P — давление; V — объем; N_i — число киломолей i -го компонента; μ_i — химический потенциал киломоля i -го компонента. Из (1) следует

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P - \sum \mu_i \left(\frac{\partial N_i}{\partial V} \right)_T. \quad (2)$$

Учитывая, что $P_{\text{тер}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ и $P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ — соответственно термическое и внутреннее давление системы; $L_i = \left(\frac{\partial N_i}{\partial V} \right)_T$ — молярная концентрация i -го компонента; $P_i = -\mu_i L_i$ — парциальное давление i -го компонента, получим

$$P_{\text{тер}} = P_i + P + \sum P_i. \quad (3)$$

Соответственно для водного раствора электролита как двухкомпонентной системы будем иметь

$$T dS = dU + P dV - \mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_2, \quad (4)$$

где индекс 1 относится к растворителю — воде, а 2 — к растворенному веществу при отсутствии гидратации. Однако если в водном растворе наблюдается явление гидратации и образуются согласно классическим представлениям о гидратации [5] квазичастицы-гидраты, каждая из которых представляет собой молекулу растворенного вещества, связанную с z молекулами воды (z — число гидратации), то в растворе не будет «голых» молекул электролита. Вместо них в том же числе кинетических единиц будут присутствовать гидраты, которым свойствен свой химический потенциал μ_i , а число негидратированных молекул воды уменьшится на величину zN_i . При этом для рассматриваемого раствора электролита будет справедливо соотношение

$$T dS = dU + P dV - \mu_i d(N_1 - zN_i) - \mu_i dN_i, \quad (5)$$

где N_i — число киломолей гидратов; μ_i — химический потенциал киломоля гидратов.

Соотношение (5) можно конкретизировать применительно к двум идеализированным предельным случаям. Первый — применительно к слабым предельно разбавленным растворам с выполнением условий

$$z N_i \ll N_1; N_1 \approx \text{const}; \frac{\partial N_1}{\partial N_i} \approx 0,$$

когда значительная часть молекул воды негидратирована. Соотношение (5) при этом примет вид

$$T dS = dU + P dV - \mu_i dN_i \quad (6)$$

и соответственно

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P_i + P + P_i. \quad (7)$$

Второй — на случай, когда все молекулы гидратированы

$$N_1 - z N_i = 0; z = \frac{N_1}{N_i}.$$

Следовательно,

$$T dS = dU + P dV - \mu_l dN_l$$

и

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P_i + P + P_l. \quad (8)$$

Как видно, формально оба случая определяются одинаковыми соотношениями (6) и (8). Однако если первый случай соответствует классическим представлениям, то во втором случае химический потенциал электролита, да и сам гидрат весьма условны, поскольку «шуба» гидрата становится как бы общей для всех молекул электролита и включает все молекулы воды, что приводит к предельному значению $z_0 = \frac{N_1}{N_l}$.

Последнее дает основание считать, что классическое представление о числе гидратации как о числе молекул воды, связанных отдельными молекулами электролита в гидрат-квазичастицу, справедливо только для предельно разбавленных водных растворов, в которых гидраты окружены громадным числом молекул чистой воды и не взаимодействуют между собой.

Во втором случае (полная гидратация молекул воды) число гидратации представляет собой тривиальное отношение числа молекул воды к числу молекул электролита $z_0 = \frac{N_1}{N_l}$. При этом эффективный химический потенциал электролита μ_l становится единственной основной характеристикой раствора. Однако введение параметра z_0 значительно облегчает анализ асимптотики концентрационной области существования числа гидратации и определяет основные его свойства.

Для того чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть график представленной на рис. 1 зависимости

$$z_0 = \frac{N_1}{N_l} = \frac{L_p}{L_l} = \frac{\chi_p}{\chi_l} = \frac{1 - \chi_l}{\chi_l} = f(\chi_l),$$

где L_p и L_l — молярная концентрация соответственно воды и электролита в растворе; χ_p и χ_l — мольная доля соответственно воды и электролита в растворе.

Из графика видно, что область существования числа гидратации реального раствора z лежит ниже асимптоты z_0 и ограничена концентрацией $\chi_l \leq 0,5$ и прямой $z \geq 1$. В данной области показаны концентрационные зависимости чисел гидратации

двух гипотетических растворов с z_1 и z_2 ($z_2 > z_1$), при этом установлены следующие их особенности:

1) число гидратации реального раствора не может возрастать при увеличении концентрации электролита, поскольку повышается внутреннее давление, что обусловлено силами притяжения молекул; на этом фоне ослабевают силы, удерживающие молекулы воды в гидрате и, естественно, уменьшается z ;

2) число гидратации реального раствора при увеличении концентрации электролита стремится к определенному значению на асимптоте — z_0 (для рассматриваемых примеров соответственно к z_{01} и z_{02}), этим значениям z_0 отвечают определенные асимптотические значения мольной доли электролита

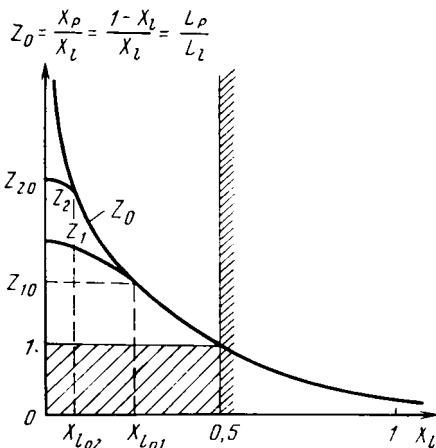


Рис. 1. Зависимость числа гидратации от концентрации раствора электролита.

z_1 и z_2 — число гидратации соответственно раствора 1 и 2 ($z_2 > z_1$).

$$\chi_{i01} = \frac{1}{z_{01} + 1}; \quad \chi_{i02} = \frac{1}{z_{02} + 1}; \quad (9)$$

3) число гидратации реального раствора достаточно хорошо определено для разбавленных и сильно разбавленных растворов электролитов;

4) чем больше начальное значение z при $L \approx 0$, тем меньше интервал концентрации, в котором изменяется z по мере приближения к асимптоте z_0 ($\chi_{i0} \leq \chi_{i0} = \frac{1}{z_0 + 1}$) — асимптотика z , тем меньше z зависит от концентрации электролита (L_1, χ_1).

Отмеченные особенности находятся в хорошем согласии с опытом. Так, например, в работах [2, 4] показано, что в водных растворах LiCl, KCl, NaCl, аланина, валина, серина z уменьшается при увеличении концентрации электролита, а в водном растворе гемоглобина [6], для которого значение z на 3—4 порядка превышает значения z в отмеченных выше растворах, не зависит от концентрации.

Таким образом, с учетом явления гидратации двухкомпонентная система водного раствора электролита может быть эквивалентно представлена во всем интервале концентраций системой с эффективным химическим потенциалом электролита по схеме

$$I dS = dU + P dV - \mu_i dN_i \quad (10)$$

и

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P_i + P - \mu_i L_i = P_i + P - P_i. \quad (11)$$

Соотношение (10) совпадает с термодинамическим тождеством для электролитов, используемых в работе [2], и определяет исходные предпосылки и границы его применимости.

Подставляя (11) в изэнтропийное уравнение состояния, получим

$$\rho C_S^2 = \Gamma_S T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \Gamma_S (P_i + P - \mu_i L_i), \quad (12)$$

где ρ — плотность раствора; C_S — адиабатическая скорость распространения ультразвуковых волн; Γ_S — нелинейный параметр акустического поля жидкости (раствора).

Как видно из уравнения (12), для определения μ_i необходимо провести анализ функции $\rho C_S^2 = f(L_i)$ при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

На рис. 2 представлен график указанной функции для водных растворов аминокислот (валина, серина, аланина), построенный на основании экспериментальных данных [2, 6]. Эта функция для рассматриваемых растворов линейна относительно концентрации раствора электролита. Следовательно, химический потенциал не зависит от концентрации, а гидратация в исследуемом интервале концентраций типична для предельно разбавленных растворов и может быть интерпретирована исходя из представлений [3].

В данном случае, в частности, остается справедливой формула для числа гидратации

$$z = \frac{\mu_i}{\mu} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \frac{\beta}{G} - G \cdot \frac{M_i}{M_0}, \quad (13)$$

где β и β_0 — адиабатические сжимаемости соответственно раствора и растворителя; M_i и M_0 — молекулярные массы соответственно электролита и растворителя; G — кон-

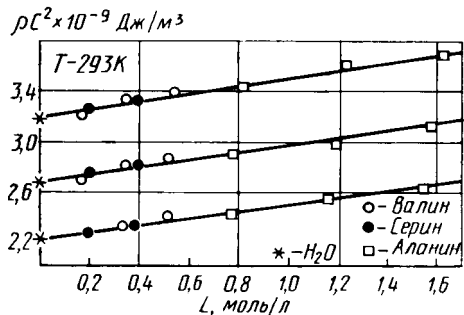


Рис. 2. Зависимость плотности энергии акустического поля водных растворов аминокислот от молярной концентрации при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$.

дентрадия раствора; ρ_0 и ρ — плотности соответственно растворителя и раствора; $|\mu$ — связанная энергия одного киломоля воды в растворе.

Расчеты показали, что химический потенциал гемоглобина в водном растворе равен $\mu_l = 2 \cdot 10^4 \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и значительно превышает значение химического потенциала аминокислот (валина, аланина, серина) в их водных растворах, оказавшегося для всех одним и тем же, $\mu_l = 49 \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отсюда согласно формуле (13) число гидратации указанных аминокислот в водных растворах на такой же порядок выше.

Для гемоглобина $z=3 \cdot 10^3$, для аминокислот $z=8$. Последнее определяется отношением их молекулярных масс (13).

Таким образом, соотношение (11) находится в согласии одновременно с двумя диаметрально противоположными представлениями о гидратации, одно из которых справедливо для предельно разбавленных, другое — для предельно концентрированных растворов, и в удовлетворительном согласии с опытом при всех концентрациях электролита.

Подобная ситуация нередко встречается в физике, когда становятся известными приближенные теории, справедливые только для двух диаметрально противоположных предельных случаев относительно изменения какого-либо параметра, и встает задача создания теории, справедливой для всего диапазона изменения данного параметра и вместе с тем согласуемой с отмеченными выше теориями на крайних пределах этого диапазона (например, развитие теории теплового излучения). Естественно, построение такой теории требует раскрытия более глубокой сущности изучаемого явления.

В отношении явления гидратации это можно осуществить на основе теории акустического поля жидкости [1], учитывая наличие всех частиц, существующих в растворе электролита. Согласно указанной теории, тепловое движение в жидкости реализуется в виде адиабатических флуктуаций плотности — акустических волн.

Как всякое квантованное поле, акустическое поле жидкости может быть в вакуумном и возбужденном состояниях. Жидкость немислима без наличия в ней сильных элементарных возбуждений — «дырок» френкелевского типа.

Сжимаемость жидкости связана не с изменением объема основного состояния, а с изменением числа «дырок». Эта особенность для объема жидкости выражается

$$V = V_0 + n \Delta V_h,$$

где V_0 — несжимаемый объем основного состояния; $n = N_A l^{-\frac{\Delta S_h}{k}} = N_A l^{-\frac{T \Delta S_h}{kT}}$ — число «дырок» в киломоле жидкости, определяемое флуктуациями плотности; N_A — число Авогадро; ΔS_h — энтропия образования «дырки»; ΔV_h — объем «дырки».

Таким образом, объем жидкости может меняться только дискретно-квантово. Это означает, что акустическая волна представляет собой непрерывную цепь возбуждения и девозбуждения (аннигиляцию) парных возбуждений — возбужденных молекул и соответствующих им «дырок». Следовательно, в жидкости, находящейся в равновесном состоянии, в процессе возбуждения и девозбуждения «дырок» устанавливается динамическое равновесие.

При возбуждении квант акустического поля рождает сопряженную пару: возбужденная молекула — «дырка», при аннигиляции данной пары рождается квант акустического поля. Эта особенность находит свое отражение в изоэнтропийном уравнении состояния акустического поля жидкости (12), позволяющем установить взаимосвязь между плотностью энергии акустического поля с учетом энергии его основного состояния и энергией рассмотренных выше парных возбуждений. Время жизни последних определяется соотношением

$$\tau = \tau_0 l^{\frac{\Delta S_h}{k}} = \tau_0 l^{\frac{T \Delta S_h}{kT}}. \quad (14)$$

С учетом этих замечаний термодинамическое тождество следует записать

$$T dS = dU + P dV - \sum \mu_j dN_j, \quad (15)$$

$$\text{где } \sum \mu_j dN_j = \mu_1 dN_1 - \mu'_1 dN'_1 + \mu_2 dN_2 + \mu'_2 dN'_2.$$

Штрихом отмечены квазичастицы — «дырки», связанные с возбуждением молекул воды и гидратов.

При отсутствии гидратации и примерно равной вероятности образования «дырок» при возбуждении молекул растворителя и растворяемого вещества, что возможно только при одинаковом объеме этих «дырок», для равновесного состояния раствора условия равновесия и соотношение Гиббса — Дюгема запишутся соответственно следующим образом:

$$\sum \mu_j dN_j = 0$$

и

$$\sum \nu_j \mu_j = 0,$$

где ν_j — стехиометрические коэффициенты j -той компоненты раствора; μ_j — химический потенциал j -той компоненты раствора.

В этом случае информация о химических потенциалах из термодинамического тождества (15) выпадает и, следовательно, не войдет в изоэнтропийное уравнение состояния (12), что, в свою очередь, не позволит определить химический потенциал электролита акустическим методом. Однако если в растворе образуются гидраты и собственный объем гидрата существенно превышает объем «дырки» растворителя (отсюда вероятность возбуждения «дырок» гидрата значительно меньше вероятности возбуждения «дырок» молекул воды, тем более, что процесс рождения «дырок» гидрата блокируется энергетически более выгодным процессом рождения «дырок» молекул воды при акустическом возбуждении), то можно считать

$$\mu'_2 dN'_2 = 0, \quad (16)$$

и процесс парного возбуждения гидратов будет отсутствовать.

Следовательно, единственной реакцией в растворе будет реакция парного возбуждения и девозбуждения молекул воды, для которой условия равновесия и соотношение Гиббса — Дюгема запишутся соответственно в виде

$$\mu_1 dN_1 + \mu'_1 dN'_1 = 0, \quad (17)$$

$$\mu_1 + \mu'_1 = 0, \quad (18)$$

$$dN_1 = dN'_1$$

для парных возбуждений.

Соотношение (18) является типичным для процесса аннигиляции частицы и античастицы, которыми являются «дырка» и возбужденная молекула (аналог электрон — позитрон). Химические потенциалы молекулы и «дырки» равны и противоположны по знаку, при их аннигиляции образуется квант акустического излучения с химическим потенциалом, равным нулю.

Разделив соотношение (15) на dV при $T = \text{const}$, учитывая (16) и (17), получим

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P - \mu_2 \left(\frac{\partial N_2}{\partial V} \right)_T. \quad (19)$$

Интересно отметить, что внутренняя энергия раствора может изменяться только за счет изменения числа «дырок» растворителя, поэтому внутреннее давление раствора должно быть таким же, как и в чистой воде при $\gamma = \text{const}$, это полностью согласуется с опытом:

$$P_i = P_{oi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\Delta U_h}{\Delta V_h} \right)_T. \quad (20)$$

Индекс 0 относится к чистой воде.

Соотношение (19) в окончательном виде запишется

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P_i + P + P_i \quad (21)$$

и полностью совпадает с соотношением (11). Однако теперь оно получено для всего диапазона изменения концентрации. Это означает, что поставленная в настоящей работе задача решена.

Заключение

Соотношение $T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = P_i + P - \mu_i^* L_i$ отражает сущ-

ность водных растворов электролитов. Оно оказалось справедливым для всей области изменения концентрации при наличии в растворе гидратов. В этом случае, используя изоэнтропийное уравнение состояния акустического поля жидкости, можно рассчитать химический потенциал электролита μ_i^* . В водных растворах ряда аминокислот и гемоглобина сохраняется постоянное значение μ_i^* в широком интервале концентраций электролита, что позволяет интерпретировать μ_i^* ; электролита и число гидратации, основываясь на представлениях Пасынского—Михайлова, не только в области сильно разбавленных растворов, но и во всем интервале их концентраций.

Важно также подчеркнуть, что введение молекул электролита в раствор непосредственно влияет на объем основного состояния только через среднее эффективное силовое поле, определяемое внутренним давлением жидкости, а именно P_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Белинский Б. А. Принцип Гамильтона и нелинейное уравнение состояния многих взаимодействующих частиц. — В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: МОПИ, 1982, вып. 34, с. 165. — 2. Белинская Л. Г., Белинский Б. А. Применение молекулярной акустики для исследования явления гидратации. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 148. — 3. Белинская Л. Г., Белинский Б. А. Исследование гидратации водных растворов аминокислот на основе акустической спектроскопии. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 1, с. 169. — 4. Белинская Л. Г., Белин-

ский Б. А., Ефремцев В. Г., Ефремцев Н. Г. Зависимость гидратации аминокислот от давления. — Деп. во ВИНТИ, М., 1980, № 3700—8. — 5. Пасынский А. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов. — ЖФХ, 1938, № 8, с. 385. — 6. Чекунова Н. Д. Комплексные исследования жидкостей в широком интервале давлений и температур на основе акустической спектроскопии. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 3, с. 161.

Статья поступила 28 марта 1987 г.

SUMMARY

Approximations have been analyzed which allow to make concrete expression of hydration concepts and hydration numbers in accordance with classical and modern physical notions. On the base of analyzing the isentropic equation of liquid acoustic field state the connection is found between hydration number and chemical potential of the solution.