

ТЕПЛОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА АММОНИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА ПРИ 298.15 К

© 2025 г. А. Н. Новиков^{a, *}, Е. И. Костылева^a, С. Н. Соловьёв^b

^aНовомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 03.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Определены значения стандартной парциальной мольной теплоемкости $\overline{C}_{p_i}^0$ и изменения теплоемкости при сольватации $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ иона аммония в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К. Величина $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ иона аммония представлена в виде суммы четырех вкладов: электростатического, образования полости, структурных изменений растворителя и специфических взаимодействий ион–растворитель. На основании экспериментальных данных и модельных представлений рассчитаны величины вкладов. Зависимости полученных величин от состава смеси обсуждены в связи со структурой смешанного растворителя.

Ключевые слова: теплоемкость, растворы, сольватация, N-метилпирролидон, вода, ион аммония, стандартные парциальные мольные теплоемкости

DOI: 10.31857/S0044453725020041, **EDN:** DEJYFP

Термодинамические функции индивидуальных ионов в растворах представляют собой наиболее строгую количественную характеристику состояния ионов в растворе [1], поэтому нахождение стандартных значений парциальной мольной теплоемкости $\overline{C}_{p_i}^0$ ионов в растворах представляет большой теоретический и определенный прикладной интерес. Для разделения полученных в [2] значений $\overline{C}_{p_2}^0$ иодида аммония на ионные составляющие, использовали литературные данные о $\overline{C}_{p_i}^0$ иодид-иона в МП и смесях МП–вода [3, 4] и условие аддитивности парциальных мольных величин. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Концентрационные зависимости величин $\overline{C}_{p_i}^0$ иона аммония и, для сравнения, ионов калия и рубидия представлены на рис. 1.

Как и в случае объемных свойств [5], в отличие от ионов щелочных металлов зависимость $\overline{C}_{p_i}^0$ иона аммония от мольной доли МП в смешанном растворителе МП–вода (рис. 1) имеет экстремумы в области составов с высоким содержанием одного из компонентов смеси. Обсуждение полученных результатов требует рассмотрения отдельных составляющих стандартной парциальной

мольной теплоемкости иона. Величина $\overline{C}_{p_i}^0$ может быть представлена как сумма нескольких вкладов [1, 6–10]. Обсуждаемая в литературе возможность специфических взаимодействий иона аммония с молекулами воды [11–15] и с молекулами апротонных растворителей [16–21] требует использования уравнения $\overline{C}_{p_i}^0$ с четырьмя слагаемыми:

$$\overline{C}_{p_i}^0 = C_{p,i(\text{собств.})}^0 + \Delta_{\text{сольват.}} C_{p,i}^0 + \Delta_{\text{структ.}} C_{p,i}^0 + \Delta_{\text{сп.вз.}} C_{p,i}^0, \quad (1)$$

где $C_{p,i(\text{собств.})}^0$ – собственная теплоемкость иона в растворе, $\Delta_{\text{сольват.}} C_{p,i}^0$, $\Delta_{\text{структ.}} C_{p,i}^0$, $\Delta_{\text{сп.вз.}} C_{p,i}^0$ – изменения теплоемкости растворителя вызванные соответственно образованием сольватов (исключая специфические взаимодействия), реорганизацией первичной структуры растворителя, специфическим взаимодействием ионов с молекулами растворителя.

Расчет изменения теплоемкости в процессе сольватации ионов $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ по уравнению:

$$\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0 = \overline{C}_{p_i}^0 - C_{p,i(\text{собств.})}^0 \quad (2)$$

Таблица 1. Стандартная парциальная мольная теплоемкость $\overline{C}_{p,i}^0$, изменение теплоемкости при сольватации $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ иона аммония в смешанном растворителе МП–вода, МП и воде при 298.15 К и вклады в эти величины, вызванные специфическими взаимодействиями $\Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,i}^0$, электростатическими взаимодействиями $\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0$, образованием полости $\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0$, изменением структуры растворителя $\Delta_{\text{стр.}}C_{p,i}^0$

$\overline{C}_{p,i}^0$, Дж/(моль К)	$X_{\text{МП}}$							
	0.00	0.05	0.10	0.33	0.50	0.75	0.90	1.00
$\overline{C}_{p,i}^0$	4	-12	-14	25	49	73	78	60
$\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$	-62	-78	-80	-41	-17	7	12	-6
$\Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,i}^0$	30	4	2	-7	-5	-8	-9	-28
$\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0$	-218	-225	-236	-319	-310	-285	-295	-302
$\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0$	41	82	97	92	109	116	134	168
$\Delta_{\text{стр.}}C_{p,i}^0$	85	60	57	193	189	170	155	156

позволяет исключить собственную теплоемкость иона в растворе.

Вклад, обусловленный образованием сольватов, в свою очередь, может быть разделен на две составляющие [1, 22]: электростатическую $\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0$, включающую ион-дипольное, ион-мультипольное, поляризационное, дисперсионное взаимодействия, и учитывающую образование в среде растворителя полости для размещения иона $\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0$. Для их расчета в настоящее время существуют теоретические методы, основанные как на континуальных, так и на более сложных ион-дипольных и ион-молекулярных моделях [23–26]. В итоге изменение теплоемкости при сольватации ионов $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ может быть представлено выражением:

$$\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0 = \Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0 + \Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0 + \Delta_{\text{структ.}}C_{p,i}^0 + \Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,i}^0, \quad (3)$$

Для расчета $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ по уравнению (2) использовали значение $C_{p,i(\text{собств.})}^0 = 66.0$ Дж/(моль К)⁻¹ [27], полученные результаты приведены в таблице. Зависимость $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ от состава смеси МП–вода представлена на рис. 2.

Как следует из уравнения (3), знак функции $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ определяется соотношением представленных в нем вкладов, причем заметную роль, на наш взгляд, должно играть изменение структуры растворителя.

Оценку вклада специфических взаимодействий иона аммония с молекулами растворителя мы провели путем сопоставления $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ ионов NH_4^+ и Rb^+ [28]. Учитывая одинаковый заряд и почти равные размеры этих ионов [22], а значит, близкие значения первых трех вкладов уравнения (3), разность величин $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ позволяет определить вклад $\Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,\text{NH}_4^+}^0$. Как следует из данных

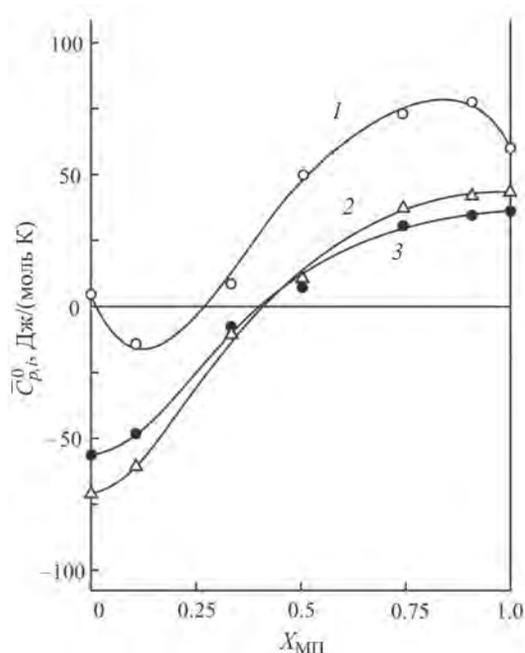


Рис. 1. Зависимости стандартных парциальных мольных теплоемкостей ионов $C_{p,i}^0$ от состава смешанного растворителя МП–вода: 1 – NH_4^+ , 2 – Rb^+ , 3 – K^+ .

таблицы и рис. 2, вклад специфических взаимодействий NH_4^+ –растворитель незначителен и заметен только в двух диапазонах составов смеси, где величина $\Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,i}^0$ превышает погрешность ее определения: при малом содержании МП ($X_{\text{МП}} < 0.1$), когда ион NH_4^+ преимущественно гидратирован, и при большом ($X_{\text{МП}} > 0.9$), где сольватация иона NH_4^+ осуществляется молекулами МП. Почти во всей области составов смеси $0.1 < X_{\text{МП}} < 0.9$, где за счет гетерокомпонентной водородной связи происходит

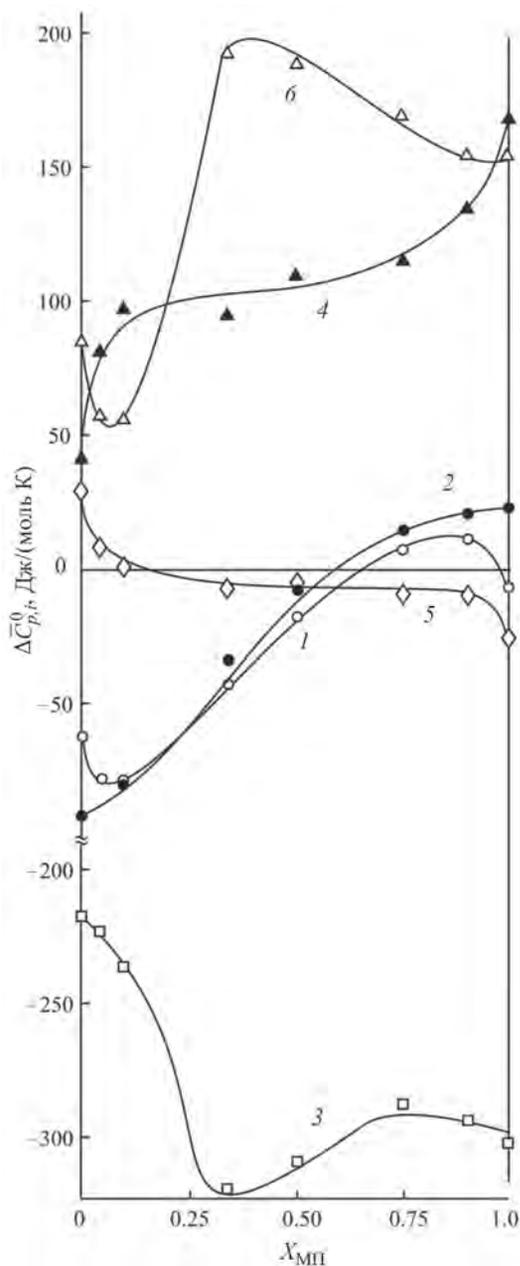


Рис. 2. Зависимости изменения теплоемкости при сольватации $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ иона аммония (1) и рубидия (2) в смешанном растворителе МП–вода и вкладов в величину $\Delta_{\text{сольв.}}C_{p,i}^0$ иона аммония, вызванных электростатическими взаимодействиями $\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0$ (3), образованием полости $\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0$ (4), специфическими взаимодействиями $\Delta_{\text{сп.вз.}}C_{p,i}^0$ (5), изменением структуры растворителя $\Delta_{\text{стр.}}C_{p,i}^0$ (6) от мольной доли МП.

образование ассоциатов МП с водой [29], специфические взаимодействия между ионом аммония и растворителем отсутствуют. Вывод об отсутствии специфических взаимодействий в широкой

области составов был сделан нами и на основании исследования объемных свойств изученной трехкомпонентной системы [5], где зависимость $V_{\text{сп.вз.}}^0 = f(X_{\text{МП}})$ имеет аналогичный вид.

В случае растворов электролитов определяющим вкладом в термодинамические характеристики сольватации является электростатическое взаимодействие [1, 6, 22]. Для его оценки нами было использовано выражение, полученное в [30] из модифицированного уравнения Борна:

$$\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0 = \frac{z^2 e^2 N_A T}{8\pi\epsilon_0 r_i} \frac{B_1 B_4 - B_2 B_3}{B_3^2}, \quad (4)$$

где $B_1 = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)(\ln\epsilon + 1 - \epsilon)$,

$B_2 = \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial T^2}\right)(\ln\epsilon - 1 + \epsilon) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)^2 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right)$,

$B_3 = (\epsilon \ln\epsilon)^2$, $B_4 = 2\epsilon \ln\epsilon \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)(\ln\epsilon + 1)$.

В уравнении (4) использованы традиционные обозначения величин.

Для оценки вклада от образования полости использовали теорию масштабных частиц [25, 26] и выражение (5), полученное нами в [28] дифференцированием уравнения $\Delta_{\text{пол.}}H_i^0$ по температуре, пренебрегая температурными изменениями величин σ_1 , σ_2 , α_1 :

$$\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0 = 2RT \frac{\alpha_1}{(1-y)^3} \times \left((1-y)^2 + 3(1-y) \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 3(1+2y) \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \right), \quad (5)$$

где $y = \frac{\pi}{6} \sigma_1^3 \frac{N_A}{V_1}$ – коэффициент упаковки молекул

растворителя; σ_1 и σ_1 – диаметр твердой сферы молекулы растворителя и иона, V_1 , α_1 – соответственно мольный объем и коэффициент термического расширения растворителя.

В расчетах использовали собственные и литературные данные по свойствам растворителя (ϵ , V_1 , α_1) и их температурным зависимостям [31–34], диаметр твердой сферы молекул МП (0.569 нм) [22] и воды (0.276 нм) [7], радиус иона в растворе. Для смешанного растворителя МП–вода диаметр твердой сферы молекул растворителя находили интерполяцией величин для МП и воды пропорционально мольному составу смеси.

Результаты расчетов $\Delta_{\text{эл.}}C_{p,i}^0$ и $\Delta_{\text{пол.}}C_{p,i}^0$ по уравнениям (4), (5), а также вклада, обусловленного структурными изменениями растворителя $\Delta_{\text{структ.}}C_{p,i}^0$ по уравнению (3) приведены в табл. 1.

Необходимо отметить, что полученные значения имеют лишь качественный характер, но позволяют провести анализ влияния состава растворителя на отдельные составляющие $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$. Концентрационные зависимости теплоемкостных вкладов представлены на рис. 2.

Анализ данных рис. 2 показывает, что, как и в других растворителях [1, 30–35], вклад в $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ от электростатического взаимодействия отрицателен и увеличивается по абсолютной величине при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя, достигая максимальных значений при $X_{\text{МП}} \approx 0.3–0.5$.

Вклад в $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ от образования полости положителен и возрастает с увеличением $X_{\text{МП}}$, причем особенно резко при малых концентрациях МП. При дальнейшем увеличении содержания МП до $X_{\text{МП}} \sim 0.8$ $\Delta_{\text{пол.}} C_{p,i}^0$ практически не меняется и далее незначительно возрастает. Отсутствие ожидаемого максимума при $X_{\text{МП}} \sim 0.3–0.4$, где исследования объемных свойств [31–33] показывают формирование плотноупакованной структуры, требующей дополнительных затрат энергии на образование полости для размещения иона, возможно, объясняется недостатком модели или не вполне обоснованным использованием интерполяции для нахождения диаметра твердой сферы молекул смешанного растворителя.

Вклад в $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ от структурных изменений растворителя положителен и может быть представлен как результат взаимной компенсации разрушающего и стабилизирующего влияний иона.

Анализ термодинамических характеристик бинарной системы МП–вода, проведенный в [29] на основе модельных подходов [36–39], показал наличие трех диапазонов составов с доминирующей структурной организацией растворов, которые отчетливо проявляются и на концентрационной зависимости $\Delta_{\text{стр.}} C_{p,i}^0$ (рис. 2). Согласно [29], при малом содержании неводного компонента ($X_{\text{МП}} < 0.1$) влияние гидрофобной гидратации на исходную сетку водородных связей воды является преобладающим и приводящим к упрочнению структуры воды, что, на наш взгляд, является причиной появления минимума $\Delta_{\text{стр.}} C_{p,i}^0$. В области составов $0.1 < X_{\text{МП}} < 0.4$ происходят наиболее резкие изменения, связанные с разрушением пространственной сетки водородных связей воды и образованием ассоциатов состава МП·2Н₂О и МП·Н₂О. Вследствие этого резко возрастает величина структурного вклада (рис. 2). По данным [29], при $0.4 < X_{\text{МП}} < 0.55$ в растворе присутствуют не только ассоциаты, но и свободные молекулы воды и МП, что обуславливает появление максимума на зависимости $\Delta_{\text{стр.}} C_{p,i}^0 = f(X_{\text{МП}})$. В растворах с высоким содержанием МП вода входит в состав ассоциатов МП·Н₂О и 2МП·Н₂О, а состояние молекул МП сходно с их

состоянием в чистой жидкости, где между ними имеют место сильные диполь-дипольные взаимодействия [29]. Это проявляется в монотонном уменьшении значений $\Delta_{\text{стр.}} C_{p,i}^0$.

Анализ полученных данных об основных составляющих величины изменения теплоемкости при сольватации иона аммония позволяет сделать несколько выводов. Величина $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ в основном определяется тремя первыми вкладками уравнения (3), однако экстремальный характер зависимости $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ (как и $C_{p,i}^0$) является следствием влияния специфических взаимодействий иона NH₄⁺ с компонентами смешанного растворителя. Это подтверждается расчетом по уравнению (2) величин $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ иона рубидия, для которого $C_{p,i(\text{собств.})}^0 = C_{p,i(\text{газ.})}^0 = 5/2 R = 20.79 \text{ Дж(моль К)}^{-1}$. Почти во всем интервале составов ($X_{\text{МП}} = 0.1–0.9$) значения $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ ионов NH₄⁺ и Rb⁺ совпадают в пределах погрешности их определения (рис. 2) и только в смесях с преобладанием воды или МП специфические взаимодействия иона аммония с растворителем приводят к уменьшению абсолютных величин $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ и появлению экстремумов на их концентрационной зависимости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории “Лаборатория ионных материалов” (ЛИМ), проект № FSSM-2024-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
2. Новиков А.Н., Костылева Е.И., Бондарев В.П., Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 2025. Т. 99. № 2. С. 100.
3. Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
4. Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1664.
5. Новиков А.Н., Костылева Е.И., Сривастава А.А., Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 12. С. 57.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
8. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 344 с.
9. Marcus Y. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 55.
10. Marcus Y. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 140. P. 105903.

11. *Brown R.J.C.* // *J. Molec. Struct.* 1995. V. 345. P. 77.
12. *Vallet V., Masella M.* // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 618. P. 168.
13. *Contreras R., Klopman J.* // *Canad. Chem. J.* 2011. V. 63. № 7. P. 1746.
14. *Jumaah F.N., Mobarak N.N., Hassan N.H. et al.* // *J. Molec. Liquids.* 2023. V. 376. P. 12137.
15. *Pattanayak S.K., Chowdhuri S.* // *J. Molec. Liquids.* 2013. V. 186. P. 98.
16. *Basma N., Headen T., Shaffer M.S.P. et al* // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. P. 124.
17. *Müller G., Lutz M., Harder S.* // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 1996. V. 52. P. 1014.
18. *Ingram D.J., Headen T.F., Skipper N.T. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 12200.
19. *Zheng Y.Z., Chen H., Zhan Y., Zhang Y.C.* // *J. Molec. Liquids.* 2021. V. 333. P. 11594.
20. *Лебедева Е.Ю.* Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1–1 электролитов в диметилформамиде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 15 с.
21. *Новиков А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 3. С. 414.
22. *Marcus Y.* *Ions in Solution and their Solvation.* Chichester etc.: Wiley, 2018. 311 p.
23. *Abe T.* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 15. P. 713.
24. *Wei D., Blum L.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 10. P. 4217.
25. *Gontrani L., Caminiti R.* // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 74505.
26. *Carver T.J., Drew M.G.B., Mark Rodger P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 1807.
27. *Василёв В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55. № 4. С. 968.
28. *Новиков А.Н., Соловьёв С.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 9. С. 1560.
29. *Зайчиков А.М.* // *Журн. общ. хим.* 2006. Т. 76. № 4. С. 660.
30. *Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 12. С. 3193.
31. *Василёв В.А., Новиков А.Н.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1989. Т. 32. № 12. С. 53.
32. *George J., Sastry N.V.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. № 2. P. 235.
33. *Usula M., Mocci F., Cesare Marincola F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 1245.
34. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.
35. *Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 7. С. 1196.
36. *Koga Y.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 13. P. 5172.
37. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 8. С. 1456.
38. *Ven-Naim A.* // *Pure Appl. Chem.* 1990. V. 62. № 1. P. 25.
39. *Marcus Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1990. V. 86. № 12. P. 2215.

HEAT CAPACITY CHARACTERISTICS OF AMMONIUM ION SOLVATION IN A MIXED N-METHYLPYRROLIDONE-WATER SOLVENT AT 298.15 K

A. N. Novikov^{a, *}, E. I. Kostyleva^{a, *}, and S. N. Solov'ev^{b, **}

^a*Novomoskovsk Institute of D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Novomoskovsk, Russia*

^b*D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

e-mail: anngic@yandex.ru

Abstract. Values of the standard partial molar heat capacity $\overline{C}_{p,i}^0$ and heat capacity change $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ during solvation of ammonium ion in the mixed solvent MP-water at 298.15 K are found. The value $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^0$ of the ammonium ion is presented as the sum of four contributions, viz. electrostatic, cavity formation, solvent structural changes, and specific ion-solvent interactions. Based on experimental data and model representations, the values of the contributions are calculated. Dependences of the resulting values on the mixture composition are discussed in connection with the structure of the mixed solvent.

Keywords: heat capacity, solutions, solvation, N-methylpyrrolidone, water, ammonium ion, standard partial molar heat capacities