

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ ИОДИДА АММОНИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА ПРИ 298.15 К

© 2025 г. А. Н. Новиков^а, Е. И. Костылева^а, В. П. Бондарев^а, В. А. Василев^б

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

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

* e-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 03.08.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Калориметрическим методом при 298.15 К измерены удельные теплоемкости (c_p) растворов иодида аммония в смешанном растворителе N-метилпирролидон (МП) – вода во всем интервале составов. Проведен анализ влияния состава смешанного растворителя на теплоемкость трехкомпонентных систем NH_4I –МП– H_2O . Рассчитаны стандартные значения парциальных мольных теплоемкостей $C_{p_2}^0$ NH_4I в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К.

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

DOI: 10.31857/S0044453725020116, **EDN:** DDOLHP

Большинство природных, биологических и технологических процессов осуществляется в многокомпонентных растворах, однако структурные свойства таких систем, сольватация, характер межмолекулярных взаимодействий в них изучены недостаточно. Важным является вопрос о влиянии добавок электролита на структуру как компонентов раствора, так и на структуру смешанного водно-органического растворителя в целом. Установление закономерностей взаимного влияния компонентов смесей, характера межмолекулярных взаимодействий позволяет прогнозировать поведение таких систем.

Данная работа является продолжением систематических исследований термодинамических свойств растворов на основе апротонного диплярного растворителя N-метилпирролидона (МП) [1–5]. Изучение физико-химических свойств бинарной системы МП–вода [6–10], исследования методами компьютерного моделирования [11, 12] и спектроскопии [13] свидетельствуют о специфическом взаимодействии ее компонентов, приводящем к образованию ассоциатов различного состава, что должно находить отражение и на свойствах трехкомпонентных систем. Исследование объемных свойств растворов галогенидов аммония в смешанном растворителе МП–вода [14] показало их отличие от растворов галогенидов щелочных

металлов. На наш взгляд это объясняется различным характером межчастичных взаимодействий в изученных системах, вызванных особенностями сольватации иона аммония.

Определяемые на основе удельных теплоемкостей растворов стандартные парциальные мольные теплоемкости электролитов $C_{p_2}^0$ и ионов $C_{p_i}^0$ являются одними из наиболее информативных термодинамических свойств, чувствительных к взаимодействиям ион–растворитель. Поэтому представляет интерес исследование теплоемкости трехкомпонентных систем, содержащих ион аммония, апротонный растворитель МП и протонный растворитель воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости растворов использовали калориметрическую установку LKB8700, подробное описание которой приведено в [15, 16]. Калориметрический сосуд из стекла объемом 100 см³, снабженный нагревателем, термистором и мешалкой, закреплялся на крышке хромированной латунной калориметрической оболочки и помещался в водяной термостат с точностью поддержания температуры $\pm 1 \times 10^{-3}$ К. Термистор калориметра (при 298.15 К его сопротивление

составляло 1967.7815 Ом, температурный коэффициент $\sim 80 \text{ Ом К}^{-1}$) был включен в одно из плеч моста Уитстона, работающего в комплекте с электронным гальванометром (Hewlett-Packard 419A). Для перевода показаний термистора в термодинамическую шкалу температур была проведена его калибровка по образцовому платиновому термометру сопротивления ТСПН-1. Термометрическая чувствительность установки составляла $5 \times 10^{-5} \text{ К}$. Питание нагревателя осуществлялось калиброванным количеством электрической энергии (мощность источника тока от 20 до 500 мВт, воспроизводимость времени нагрева $1 \times 10^{-3} \text{ с}$). Падение напряжения на нагревателе калориметра измерялось потенциометром с погрешностью 20 мкВ. Погрешность измерения c_p составляла не более $\pm 2 \times 10^{-3} \text{ Дж(г К)}^{-1}$. Для приготовления смешанного растворителя использовали дважды перегнанную воду и МП квалификации "ч.д.а", осушенный молекулярными ситами марки 4А и дважды перегнанный под вакуумом. Остаточное содержание воды в образцах МП определяли титрованием по методу Фишера и учитывали при приготовлении смешанного растворителя. Иодид аммония квалификации "ч.д.а." дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и из абсолютированного этанола, сушили 3–4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Содержание основного вещества в МП по данным хроматографического анализа, в NH_4I по данным аргентометрического титрования составляло не менее 99.9 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе измерены удельные теплоемкости (c_p) растворов иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода при мольных долях неводного компонента ($X_{\text{МП}}$) 0.05, 0.10, 0.33, 0.50, 0.75, 0.90 в диапазоне моляльных концентраций (m) NH_4I 0.1–1.5 моль/кг растворителя. Результаты измерений c_p представлены в табл. 1. Экспериментальные данные о теплоемкости растворов NH_4I в МП получены нами ранее и приведены в работе [3]. Из данных табл. 1 следует, что для исследованных систем, как для растворов большинства неорганических солей, наблюдается уменьшение c_p с ростом концентрации, причем более резкое для растворов с преобладанием воды. На графике отношения $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ от мольной доли МП ($\frac{\partial c_p}{\partial m}$ – тангенс угла наклона зависимостей $c_p = f(m)$ в области концентраций NH_4I 0–0.3м, где невелики отклонения от линейности, c_p^0 – теплоемкость чистого растворителя), представленном на рис. 1, всю область составов смеси можно разделить на три зоны. Величина $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ остается практически неизменной при

Таблица 1. Теплоемкости растворов иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К, различных концентрациях электролита и различных составах смеси МП– H_2O

m , моль/кг р-ля	c_p , Дж (г К) ⁻¹	m , моль/кг р-ля	c_p , Дж (г К) ⁻¹
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.05$)			
0.0000	3.839	0.7509	3.438
0.0992	3.778	1.0023	3.325
0.2035	3.720	1.4999	3.129
0.3037	3.662	1.9994	2.957
0.4999	3.560		
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.10$)			
0.0000	3.586	0.4987	3.324
0.0994	3.529	0.7496	3.209
0.2001	3.475	1.0007	3.102
0.2992	3.422	1.4999	2.919
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.33$)			
0.0000	2.681	0.5002	2.532
0.1002	2.646	0.7504	2.471
0.2016	2.614	0.9994	2.390
0.3005	2.585	1.5012	2.277
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.50$)			
0.0000	2.301	0.5002	2.190
0.1004	2.275	0.7516	2.145
0.2003	2.252	1.0005	2.104
0.3000	2.230	1.5003	2.036
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.75$)			
0.0000	1.954	0.4997	1.880
0.1035	1.937	0.7498	1.848
0.2038	1.921	1.0005	1.819
0.3017	1.907	1.5012	1.768
NH_4I–МП–H_2O ($X_{\text{МП}} = 0.90$)			
0.0000	1.822	0.5003	1.758
0.1009	1.808	0.7506	1.730
0.1999	1.795	0.9346	1.711
0.2999	1.782	1.5005	1.658

малом и большом содержании МП в смеси и резко возрастает при $X_{\text{МП}} \approx 0.15$ –0.75.

Среди эффектов, оказывающих влияние на изменение теплоемкости раствора электролита, выделяют следующие. Сольватация ионов ограничивает число степеней свободы молекул растворителя и вызывает уменьшение c_p раствора. Изменение структуры растворителя под действием электростатического поля ионов может приводить как к повышению теплоемкости раствора вследствие

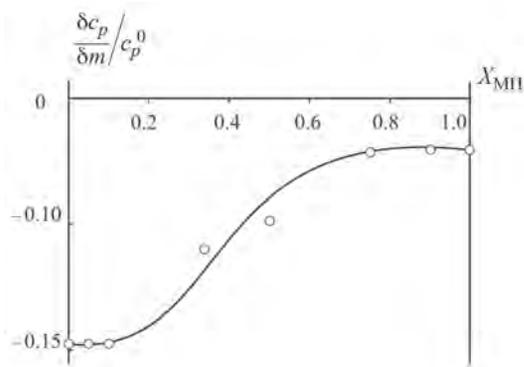


Рис. 1. Зависимость отношения среднего тангенса угла наклона кривых $c_p = f(m)$ в интервале концентраций NH_4I 0–0.3*m* к теплоемкости чистого растворителя c_p^0 от состава смешанного растворителя МП–вода.

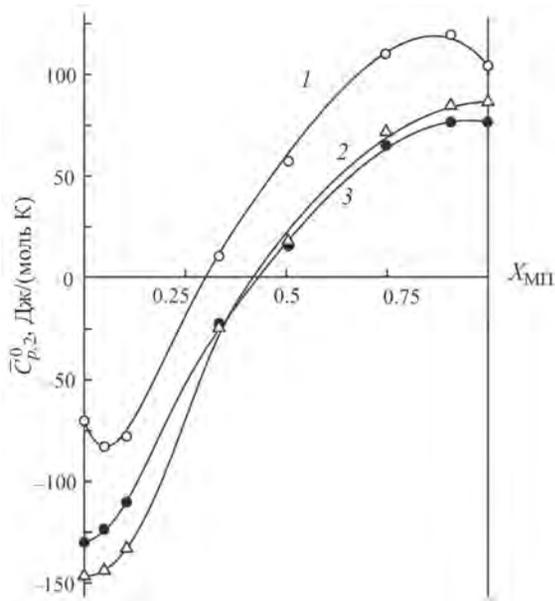


Рис. 2. Зависимости стандартных парциальных мольных теплоемкостей $\overline{C}_{p_2}^0$ иодидов аммония, калия и рубидия от состава смешанного растворителя МП–вода; 1 – NH_4I , 2 – KI , 3 – Rb I .

разрушения исходной структуры растворителя, так и к понижению c_p за счет ее стабилизации [17–21]. Вода в отношении теплоемкости является аномальной жидкостью по причине значительной величины структурного вклада в c_p [17, 22–24]. Существенное воздействие ионов на структуру воды, образование гидратов приводит к максимальному по абсолютной величине значению $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ для водного раствора NH_4I (значения c_p растворов

$\text{NH}_4\text{I}-\text{H}_2\text{O}$ заимствованы из [17]). Однако до $X_{\text{МП}} \approx 0.1$ величина $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ остается неизменной, что свидетельствует об отсутствии принципиальных отличий в механизме сольватации. Методами спектроскопии [25] установлено, что в области малых концентраций неводного компонента координационная сфера ионов состоит только из молекул воды. Предпочтительная сольватация ионов молекулами воды в системах электролит – вода – апротонный растворитель с малым содержанием последнего подтверждается и результатами [26–28].

Постоянство величины $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ в области составов $X_{\text{МП}} > 0.75$ может быть признаком предпочтительной сольватации ионов молекулами МП [29].

Из данных рис. 1 следует, что наиболее значительное изменение величины $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ в системе $\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ наблюдается в диапазоне концентраций $X_{\text{МП}} = 0.15-0.75$, где, по данным [30], наиболее существенно изменяется структура бинарной системы МП–вода и в растворе присутствуют структурные образования обоих компонентов и их гетероассоциаты различного состава, наиболее устойчивым из которых является $\text{МП} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7–11].

Такое резкое изменение функции $\frac{\partial c_p}{\partial m} / c_p^0$ является результатом взаимного влияния различных факторов. Один из них, по нашему мнению, связан с ослаблением акцепторных и усилением донорных свойств смешанного растворителя при увеличении содержания МП, что приводит к пересольватации катионов, сольватные оболочки которых обогащаются молекулами неводного компонента и ослаблению сольватации анионов [31–33]. Эти процессы сопровождаются высвобождением молекул воды из гидратных оболочек ионов и увеличением c_p раствора.

При изучении растворов весьма плодотворным является метод парциальных мольных величин, в рамках которого рассматривают не удельные, а кажущиеся и парциальные мольные величины [17, 18, 21, 32].

На основании экспериментальных данных о c_p были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода, концентрационные зависимости которых близки к линейным. Значения погрешности $\Delta\Phi_c$ рассчитывались по методике [34]. Для нахождения стандартных парциальных мольных теплоемкостей $\overline{C}_{p_2}^0 = \Phi_c^0$ иодида аммония в смесях

Таблица 2. Стандартные парциальные молярные теплоемкости $\overline{C}_{p_2}^0$ иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода, МП и воде при 298.15 К

$\overline{C}_{p_2}^0$, Дж(моль К) ⁻¹	$X_{МП}$							
	0.00 [17]	0.05	0.10	0.33	0.50	0.75	0.90	1.00 [3]
NH ₄ I	-69	-80	-76	12	58	110	121	104

МП–вода, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_c = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида

$$\Phi_c = \Phi_c^0 + am^{1/2} + bm, \quad (1)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты. Расчет выполнен с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi_c$. Значения $\overline{C}_{p_2}^0$ иодида аммония в смесях МП–вода, а также в МП [3] и H₂O [17] приведены в табл. 2.

По сравнению с исследованными ранее галогенидами щелочных металлов, где величины монотонно возрастают, для NH₄I зависимость $\overline{C}_{p_2}^0$ от состава смешанного растворителя (рис. 2) имеет экстремальный характер: при малых концентрациях МП наблюдается минимум, а при высоких максимум. Во всем диапазоне составов смеси МП–H₂O значения $\overline{C}_{p_2}^0$ NH₄I больше, чем галогенидов щелочных металлов, а инверсия величин $\overline{C}_{p_2}^0$ наступает при меньшем содержании МП.

Это свидетельствует о сложном характере межмолекулярных взаимодействий в исследуемых растворах, на который существенное влияние оказывают не только свойства бинарной системы МП–вода, но и особенности структурного поведения иона аммония [18, 35]. Так как парциальная молярная теплоемкость электролита $\overline{C}_{p_2}^0$ аддитивно складывается из ионных составляющих $\overline{C}_{p_i}^0$, каждая из которых является сложной функцией природы растворителя и собственных характеристик ионов, однозначная интерпретация величин $\overline{C}_{p_2}^0$ затруднительна. Еще более осложняет задачу тот факт, что добавление к воде органического компонента, как правило, оказывает противоположное влияние на сольватацию катионов и анионов [32]. Более ценную информацию о межчастичных взаимодействиях в исследованных растворах дают значения стандартных парциальных молярных теплоемкостей индивидуальных ионов $\overline{C}_{p_i}^0$, которые будут рассмотрены в следующем сообщении.

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. Новиков А.Н., Костылева Е.И., Василев В.А., Рахманова П.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 782.
2. Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1621.
3. Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
4. Новиков А.Н., Василев В.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1217.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1270.
6. Aparicio S., Alcade R., Davila M.J., Garcia B., Leal J.M. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 11363.
7. Henny A., Hromek J.J., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 231.
8. Magsumov T.I., Sedov I.A., Acree W.E. // J. Molec. Liquids. 2021. V. 323. P. 114.
9. Василев В.А., Новиков А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 12. С. 53.
10. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Thermal. Analysis. 1995. V. 45. P. 687.
11. Usula M., Mocci F., Cesare Marincola F. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 1245.
12. Carver T.J., Drew M.G.B., Rodger P.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 15. P. 1807.
13. Usula M., Porcedda S., Mocci F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 10493.
14. Новиков А.Н., Костылева Е.И., Сривастава А.А., Василев В.А. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 12. С. 57.
15. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
16. Перелыгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижев В.И. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. 380 с.
17. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М: МХТИ, 1980. 364 с.

18. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
19. Василев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1458.
20. Василев В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 796.
21. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1998. 344 с.
22. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.К. и др. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М.: Наука, 2003. 404 с.
23. Сырников Ю.П. // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. № 6. С. 1082.
24. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
25. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
26. Marcus Y. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 55.
27. Marcus Y. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 140. P. 105903.
28. Mozghukhina N., Longinotti M.P., Corti H.R., Calvo E.J. // Electrochim. Acta. 2015. V. 154. P. 456.
29. Fluctuation theory of solutions: applications in chemistry, chemical engineering, and biophysics / Ed. by P.E. Smith, E. Matteoli, J.P. O'Connell. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2013. 368 p.
30. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 4. С. 660.
31. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
32. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. Chichester etc.: Wiley, 2018. 311 p.
33. Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 470.
34. Михайлин Б.В. Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов бромидов некоторых металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1983. 204 с.
35. Королев В.П. Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 4. С. 695.

CONCENTRATION DEPENDENCES OF HEAT CAPACITY OF AMMONIUM IODIDE SOLUTIONS IN MIXED N-METHYLPYRROLIDONE-WATER SOLVENT AT 298.15 K

A. N. Novikov^a, E. I. Kostyleva^a, V. P. Bondarev^a, and V. A. Vasilev^b

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

^bD. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

e-mail: anngic@yandex.ru

Abstract. The specific heat capacities (cp) of ammonium iodide solutions in the mixed solvent N-methylpyrrolidone (MP)-water in the whole range of compositions were measured by calorimetric method at 298.15 K. The influence of the mixed solvent composition on the heat capacity of three-component NH₄I-MP-H₂O systems was analyzed. Standard values of partial molar heat capacities of NH₄I in the mixed solvent MP-water at 298.15 K are calculated.

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