

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

С.Н. Соловьев¹

А.А. Гуров²

К.И. Шаталов¹

snsol2021@yandex.ru

aagurov@bmstu.ru

kirill_shatalov@mail.ru

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрен большой объем как результатов, полученных авторами настоящей работы, так и литературных данных, касающихся энтальпий растворения неорганических электролитов в воде и в 11 неводных растворителях. В качестве протонных растворителей выбраны вода, метанол, этанол, формамид, метилформамид и этилформамид; апротонных — ацетонитрил, деметилформамид, гексаметилфосфортриамид, сульфолан, пропиленгликолькарбонат, деметилсульфоксид. Проанализировано изменение разности энтальпий сольватации двух катионов или двух анионов при переходе от протонных растворителей к апротонным на основе представлений о возможных типах взаимодействий различных частиц друг с другом. Установлено, что отношение разностей энтальпий сольватации ионов различными растворителями практически постоянно, что позволяет, не проводя эксперимент, определять с минимальной погрешностью неизвестные значения энтальпий сольватации. Дополнительная информация о закономерностях в энтальпиях сольватации электролитов индивидуальными растворителями может быть получена путем анализа материалов по энтальпиям сольватации электролитов смешанными растворителями, например, двухкомпонентными и более. Это способствует развитию теоретических представлений в области термодинамики сольватации электролитов

Ключевые слова

Сольватация, неорганический электролит, энтальпия сольватации, энергия Гиббса сольватации, индивидуальный растворитель

Поступила 26.06.2023

Принята 10.08.2023

© Автор(ы), 2023

Введение. В настоящее время большая часть значений термодинамических функций переноса ионов найдена методами, использующими произвольные допущения той или иной степени обоснованности. Цель этих допущений — разделение экспериментальных значений на ионные составляющие [1, 2]. Последнее неизбежно ведет к разбросу и несогласованности значений, полученных различными методами. В связи с этим остается актуальным развитие новых более совершенных подходов к определению энтальпий и энергий Гиббса сольватации, а также термодинамических функций переноса индивидуальных ионов. Основой для подобных обобщений могут быть в первую очередь данные по энтальпиям сольватации (растворения) электролитов различными растворителями.

Экспериментально-аналитическая часть. В работе не ставилась цель охватить весь объем термодинамического материала по энтальпиям растворения; число рассматриваемых растворителей ограничено теми, для которых имеются достаточно надежные данные по энтальпиям растворения нескольких электролитов удовлетворительной точности. В соответствии с изложенным были выбраны следующие протонные растворители: вода, метанол, этанол, формамид, метилформамид, этилформамид. Из апротонных растворителей предпочтение отдано ацетонитрилу, диметилформамиду, гексаметилфосфортриамиду, сульфолану, пропиленгликолькарбонату и диметилсульфоксиду.

При отборе значений энтальпий растворения авторы руководствовались общими требованиями, предъявляемыми к подобным термодинамическим работам; чтобы снизить неточности перехода к стандартным значениям выбирались значения концентраций, относящиеся к максимально разбавленным растворам. В большей части цитируемых здесь работ определялись энтальпии растворения при бесконечном разбавлении. Если пересчет энтальпий растворения от конечных концентраций к бесконечному разбавлению выполнен, по мнению авторов настоящей работы, вполне корректно, то использовано авторское значение стандартной энтальпии растворения. В противном случае, значения энтальпий разбавления при минимальных концентрациях пересчитывали на бесконечное разбавление на основе подхода, изложенного в [3] с привлечением как собственных, так и литературных значений энтальпий и констант ионной ассоциации.

Следует учесть важный момент. Обширный экспериментальный материал по энтальпиям растворения электролитов в неводных и смешанных растворителях уверенно демонстрирует, что интенсивное обезвоживание неводных растворителей вряд ли имеет место по следующим соображениям. Во-первых, энтальпии растворения электролитов в неводных раствори-

телях, содержащих 0,005...0,500 % (масс.) воды, одинаковы в пределах погрешности прецизионных калориметрических измерений. Во-вторых, то же самое демонстрируют и зависимости энтальпий растворения электролитов от состава смешанного растворителя, например, вода–неводный компонент в интервале значений концентрации 0...1 % (масс.) последнего. Только в случае водно-спиртовых смесей наблюдаются изменения энтальпии растворения, сопоставимые с погрешностью измерений.

Неводный растворитель, обезвоженный до содержания 0,01 % (масс.) воды или менее, становится в большинстве случаев интенсивно гигроскопичным веществом, поглощающим достаточно быстро водяные пары из окружающей среды. Последнее вызывает серьезные трудности в работе с ним, поскольку требуется частый контроль содержания воды. Это ведет к снижению точности и надежности получаемых результатов при термохимических измерениях. Следует отметить, что даже в растворителе, обезвоженном до содержания 0,01 % (масс.) воды, при концентрациях электролита примерно 0,001 моль/кг на одну молекулу электролита приходится несколько молекул воды.

При наличии многочисленных термодинамических данных, например, для спиртовых растворов, число электролитов ограничено галогенидами магния, щелочных и щелочноземельных металлов. Что касается р-, d- и f-элементов, в большинстве случаев для их солей нет информации, позволяющей уверенно определять стандартные энтальпии растворения.

На основе имеющегося в распоряжении авторов объема термохимических данных вычислены стандартные энтальпии сольватации электролитов при температуре 298,15 К по соотношению

$$\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} = \Delta_{\text{раств}} H_{298}^{\circ} - \Delta_{\text{р}} H_{298}^{\circ},$$

в котором стандартные энтальпии кристаллических решеток $\Delta_{\text{р}} H_{298}^{\circ}$ найдены по данным о стандартных энтальпиях образования кристаллических электролитов и ионов в газовой фазе [4, 5].

Значения разностей энтальпий сольватации солей с общим анионом (разности энтальпий сольватации двух катионов, один из которых Na^+ : $\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Kt}^{z+} - \text{Na}^+) = \Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Kt}^{z+}) - z \Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Na}^+)$, где Kt^{z+} обозначает катионы Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Mg^{2+} , а z — их зарядовое число) и солей с общим катионом (разности энтальпий сольватации двух анионов, один из которых Cl^- : $\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{An}^- - \text{Cl}^-) = \Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{An}^-) - \Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Cl}^-)$, где An^- обозначает анионы F^- , Br^- и I^-) приведены в табл. 1, 2. При рас-

Таблица 1

Значения разностей стандартных энтальпий сольватации двух катионов различными растворителями
при температуре 298,15 К

Растворитель	$\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{К}^{2+} - \text{Na}^{+}), \text{ кДж/моль}$						Источник
	$\text{Li}^{+} - \text{Na}^{+}$	$\text{K}^{+} - \text{Na}^{+}$	$\text{Rb}^{+} - \text{Na}^{+}$	$\text{Cs}^{+} - \text{Na}^{+}$	$\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^{+}$		
Протонный:							
вода	$-114,7 \pm 0,8$	$84,1 \pm 0,8$	$108,8 \pm 0,8$	$133,1 \pm 1,0$	$-1113,2 \pm 1,5$	[6]	
метанол	$-116,0 \pm 1,0$	$85,8 \pm 1,0$	$113,2 \pm 1,0$	$140,0 \pm 1,0$	-	[6, 7]	
этанол	$-124,0 \pm 1,5$	$85,3 \pm 0,9$	$111,9 \pm 1,2$	$137,1 \pm 1,1$	-	[8, 9]	
формамид	$-104,4 \pm 1,1$	$83,5 \pm 0,5$	$107,7 \pm 0,8$	$132,4 \pm 0,8$	$-1088,7 \pm 1,5$	[10-12]	
метилформамид	$-112,2 \pm 0,7$	$77,4 \pm 0,6$	$103,4 \pm 0,8$	$129,7 \pm 0,9$	-	[12]	
этилформамид	$-112,8 \pm 0,7$	$78,7 \pm 0,6$	$104,4 \pm 1,0$	$130,0 \pm 1,0$	-	[12]	
Апрогонный:							
ацетонитрил	$-100,1 \pm 2,0$	$76,2 \pm 1,5$	$100,0 \pm 2,2$	$125,9 \pm 1,7$	-	[13]	
диметилформамид	$-114,5 \pm 1,0$	$78,2 \pm 1,0$	$103,5 \pm 1,0$	$130,0 \pm 1,2$	-	[13]	
гексаметилфосфортриамид	-	$91,4 \pm 2,0$	$117,6 \pm 2,3$	-	-	[14, 15]	
сульфан	$-85,0 \pm 1,0$	$73,6 \pm 1,0$	$96,7 \pm 1,5$	$122,6 \pm 1,5$	-	[16]	
пропиленгликолькарбонат	$-100,4 \pm 1,5$	$72,3 \pm 1,5$	$94,3 \pm 1,8$	$115,7 \pm 1,9$	-	[17-19]	
диметилсульфоксид	$-112,4 \pm 1,0$	$77,1 \pm 1,0$	$99,8 \pm 1,0$	$128,8 \pm 1,5$	$-1101,7 \pm 2,4$	[20, 21]	

чете погрешностей соответствующих значений учтена возможность получения несколькими способами указанной разности. Значения стандартных энтальпий растворения $\Delta_{\text{раств}}H_{298}^{\circ}$ взяты преимущественно из литературных обзоров диссертаций, выполненных в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Ссылки на них приведены в последнем столбце таблиц.

Таблица 2

Значения разностей стандартных энтальпий сольватации двух анионов различными растворителями при температуре 298,15 К

Растворитель	$\Delta_{\text{сольв}}H_{298}^{\circ}(\text{An}^{-}-\text{Cl}^{-})$, кДж/моль			Источник
	F ⁻ -Cl ⁻	Br ⁻ -Cl ⁻	I ⁻ -Cl ⁻	
Протонный:				
вода	-140,4 ± 1,0	30,9 ± 0,5	71,4 ± 0,6	[4]
метанол	-136,5 ± 1,0	26,9 ± 1,0	61,2 ± 1,0	[6, 7]
этанол	-	27,7 ± 1,0	62,3 ± 1,0	[8, 9]
формамид	-122,2 ± 1,6	25,8 ± 1,0	60,5 ± 1,2	[12]
метилформамид	-117,9 ± 1,6	23,3 ± 1,0	53,2 ± 1,2	[12]
этилформамид	-	23,3 ± 1,5	54,8 ± 2,4	[12]
Апротонный:				
ацетонитрил	-	21,5 ± 0,9	46,6 ± 2,0	[13]
диметилформамид	-	13,2 ± 0,9	35,3 ± 2,0	[13]
диметилсульфоксид	-	17,1 ± 1,5	41,3 ± 1,5	[20]

При анализе данных табл. 1 и 2 обращают на себя внимание следующие факты.

Как значения разностей энтальпий сольватации двух катионов, так и значения разностей энтальпий сольватации двух анионов уменьшаются при переходе от протонных растворителей к апротонным; для разностей энтальпий сольватации ионов F⁻-Cl⁻ и Li⁺-Na⁺ взяты абсолютные значения.

Максимальные значения энтальпий сольватации имеют место в случае катионов в метаноле, в случае анионов — в воде.

В пределах погрешности совпадают значения, характеризующие монозамещенные формамиды — метилформамид и этилформамид, но отличаются от значений формамида.

Перечисленные факты дают основание попытаться сопоставить изменения различных вкладов в энтальпию сольватации ионов при переходе от одной группы растворителей к другой. Анализ этих изменений базиру-

ется на представлениях о всевозможных взаимодействиях, сопровождающих введение электролита, его диссоциацию и последующую сольватацию образующихся ионов. В общем случае выделяют следующие взаимодействия:

- электростатические — ион-дипольное, ион-мультипольное, поляризационное и дисперсионное;
- химические и донорно-акцепторные для катионов*, а также образование водородных связей между анионами электролита и молекулами растворителя;
- разрыв связей между частицами растворителя при введении в него ионов;
- сольватированных ионов с молекулами растворителя за пределами первого сольватного слоя, так называемый борновский вклад.

Приведенные в [6, 7] расчеты демонстрируют, что наибольший вклад в энтальпию сольватации иона вносит ион-дипольное взаимодействие, составляющее 50...70 % от общего значения. Тенденцию изменения ион-дипольного взаимодействия для катионов и анионов при переходе от протонных растворителей к апротонным достаточно трудно выявить и объяснить. Молекулы воды и метанола характеризуются меньшими дипольными моментами, чем остальные молекулы, но они и меньше по размеру [8]. Энергия ион-дипольного взаимодействия прямо пропорциональна дипольному моменту молекулы растворителя и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ионом и ближайшими молекулами растворителя [7]. Согласно оценке авторов, увеличение дипольного момента при переходе от протонных растворителей к апротонным примерно равно увеличению квадрата расстояния между ионом и молекулой растворителя с небольшим перевесом одного из факторов при переходе от одного растворителя к другому. Тем не менее общей тенденцией изменения значения разности энтальпий сольватации двух катионов при переходе от протонных растворителей к апротонным будет его уменьшение. Это обусловлено тем, что взаимодействия катионов с молекулами протонных растворителей содержат эндотермический вклад, связанный с более сильным межмолекулярным взаимодействием в протонных растворителях по сравнению с апротонными. Более крупный катион при попадании в растворитель разрывает большее число межмолекулярных связей, чем меньший по размеру катион. Сходное действие оказывают и анионы, различие заключается

* Более точно речь идет о взаимодействиях по донорно-акцепторному механизму.

в том, что они могут образовывать водородные связи с молекулами растворителей. Данные табл. 2 подтверждают изложенные выше соображения. Разность значений энтальпии сольватации анионов при переходе от протонных растворителей к апротонным меняется в большей степени, чем разность значений указанной термохимической характеристики катионов. Это связано с тем, что отсутствует обусловленный водородными связями вклад. Именно вследствие большей сложности взаимодействий анионов с молекулами растворителей при нахождении термодинамических функций сольватации индивидуальных ионов исследователи чаще обращаются к катионам.

Наиболее сильное химическое взаимодействие между катионами и молекулами растворителей следует ожидать в случае растворителей с сильно электронодонорными частицами. Среди выбранных растворителей такими являются гексаметилфосфортриамид, диметилсульфоксид и диметилформамид. Действительно, согласно данным табл. 1, для них наблюдаются большие значения разностей энтальпии сольватации катионов по сравнению с такими растворителями, как ацетонитрил, сульфолан и пропиленгликолькарбонат. Гексаметилфосфортриамид, имеющий максимальное значение донорного числа, обладает самой большей разностью энтальпий сольватации катионов калия (рубидия) и натрия, причем даже большей, чем у метанольных растворов. Последнее указывает на сильное донорно-акцепторное взаимодействие.

Следует отметить, что отношения значений разностей энтальпий сольватации катионов для различных растворителей при температуре 298,15 К сравнительно постоянны:

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Li}^+ - \text{Na}^+)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{K}^+ - \text{Na}^+)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Li}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{K}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}} = -1,371 \pm 0,030;$$

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{K}^+ - \text{Na}^+)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Rb}^+ - \text{Na}^+)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{K}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Rb}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}} = 0,764 \pm 0,027;$$

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Rb}^+ - \text{Na}^+)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Cs}^+ - \text{Na}^+)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Rb}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Cs}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}} = 0,802 \pm 0,041;$$

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Li}^+ - \text{Na}^+)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Mg}^{2+}}^{\circ} - 2\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Li}^+}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Na}^+}^{\circ}} = -9,980 \pm 0,230.$$

Это означает, что в пределах погрешности отношения разностей стандартных энтальпий сольватации приведенных катионов постоянны и не зависят от растворителя. Эта закономерность позволяет, не проводя эксперимент, определять неизвестные значения разностей энтальпий сольватации.

Подобная закономерность примерно с такой же погрешностью наблюдается и для анионов, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные:

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{F}^- - \text{Cl}^-)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{Br}^- - \text{Cl}^-)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{F}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Cl}^-}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Br}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Cl}^-}^{\circ}} = -4,850 \pm 0,130;$$

$$\frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{F}^- - \text{Cl}^-)}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298}^{\circ} (\text{I}^- - \text{Cl}^-)} = \frac{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{F}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Cl}^-}^{\circ}}{\Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{I}^-}^{\circ} - \Delta_{\text{сольв}} H_{298, \text{Cl}^-}^{\circ}} = -2,110 \pm 0,070.$$

Учитывая специфику межмолекулярных взаимодействий в этих жидких системах, следует ожидать более удовлетворительного постоянства отношения разностей энтальпий сольватации ионов отдельно для каждой группы растворителей (протонных и апротонных).

Заключение. Приведенная информация, включая обнаруженную закономерность постоянства значений разностей энтальпий сольватации ионов независимо от растворителя, может быть использована для дальнейшего развития теоретических представлений в области термодинамики сольватации электролитов. Дополнительные данные о закономерностях в энтальпиях сольватации (растворения) электролитов индивидуальными растворителями можно получить, используя для анализа материалы по энтальпиям сольватации (растворения) электролитов смешанными растворителями, например, двухкомпонентными и более.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мишустин А.И. Проблемы определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворах. В кн.: *Современные проблемы химии растворов*. М., Наука, 1986, с. 191–218.
- [2] Glikberg S., Markus Y. Relation of the Gibbs free energy of transfer of ions from water to polar solvents to the properties of the solvents and the ions. *J. Solution Chem.*, 1983, vol. 12, no. 4, pp. 255–270. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00646200>
- [3] Соловьев С.Н., Хекало Т.В. Определение термодинамических характеристик ассоциации электролитов в растворах на основе термохимических измерений. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, № 158, с. 129–138.
- [4] Глушко В.П., ред. Термические константы веществ. Вып. 1–10. М., АН СССР, ВИНТИ, 1965–1981.

- [5] Воробьев А.Ф. Вопросы термохимии водных растворов электролитов. В кн.: *Современные вопросы физической химии*. М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1972, т. 6, с. 165–192.
- [6] Krichnan C.V., Friedman H.L. Solvation enthalpies of electrolytes in methanol and dimethylformamide. *J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, iss. 23, pp. 3606–3612.
DOI: <https://doi.org/10.1021/j100692a021>
- [7] Манин Н.Г., Королев В.П. Термохимия растворения электролитов в метаноле и этаноле при 298,15 К. В кн.: *Межвузовский сборник научных трудов*. Иваново, 1987, ИХТИ, с. 103–110.
- [8] Перельгин Б.Г. Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в смесях этанол–вода. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
- [9] Перельгин Б.Г., Воробьев А.Ф., Бывальцев Ю.А. Термохимическое исследование растворов галогенидов щелочных металлов в смесях этанол–вода. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1980, № 111, с. 3–21.
- [10] Somsen G., Coops J. Enthalpies of solvation of alkali halides in formamide. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1965, vol. 84, iss. 8, pp. 985–1002.
DOI: <https://doi.org/10.1002/recl.19650840804>
- [11] Френкель Е.Э. Термохимия растворов галогенидов магния в диметилсульфоксиде, формамиде и их смесях с водой. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986.
- [12] Смирнова Л.С. Термохимия растворов некоторых 1-1 электролитов в формамиде, метилформамиде и этилформамиде. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1977.
- [13] Held R.F., Criss C.M. Thermodynamic properties of nonaqueous solutions. I. Heats of solution of selected alkali metal halides in anhydrous N-methylformamide. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, iss. 8, pp. 2611–2617.
DOI: <https://doi.org/10.1021/j100892a022>
- [14] Алексеев В.Г. Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в ацетонитриле, диметилформамиде и смесях ацетонитрила с диметилформамидом и водой. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
- [15] Воробьев А.Ф., Саркисов Л.С., Кесслер Ю.М. и др. Термохимическое исследование растворов галогенидов калия и натрия в смесях гескаметилфосфортриамид–вода и безводном гескаметилфосфортриамиде. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1982, № 121, с. 3–8.
- [16] Саркисов Л.С. Термохимия растворов галогенидов калия и натрия в смесях гескаметилфосфортриамид–вода и диметилформамид–формамид–вода. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
- [17] Куанышбаев Т. Термохимия растворов некоторых галогенидов щелочных металлов в сульфолане, водно-сульфоланных и водно-диметилформамидных смесях. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.

- [18] Wu J.-C., Friedman H.L. Heats of solution of some trifluoroacetates, tetraphenylborates, iodides, and perchlorates in water and in propylene carbonate and the relative enthalpies of solvation of the alkali metal ions in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, iss. 2, pp. 501–509. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100874a030>
- [19] Костюк Б.Г., Зайцева Н.В., Воробьев А.Ф. Термохимия растворов иодидов и перхлоратов щелочных металлов в безводном пропиленкарбонате. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1980, № 111, с. 76–83.
- [20] Костюк Б.Г. Термохимия растворов галогенидов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов в безводных диметилсульфоксиде и пропиленкарбонате. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1982.
- [21] Падунова И.Д. Термохимия растворов щелочных галогенидов в смешанном растворителе диметилсульфоксид–вода. Дис. ... канд. хим. наук. М., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1975.
- [22] Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л., Химия, 1976.
- [23] Buckingham A.D. Theory of ion-solvent interaction. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, vol. 24, no. 1, pp. 151–157. DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9572400151>
- [24] Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М., Высш. шк., 1971.

Соловьев Сергей Николаевич — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Гуров Александр Алексеевич — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Шаталов Кирилл Ильич — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Соловьев С.Н., Гуров А.А., Шаталов К.И. Термохимические закономерности сольватации неорганических электролитов индивидуальными растворителями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 6 (111), с. 97–110. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-6-97-110>

THERMODYNAMIC REGULARITIES IN SOLVATION OF ANORGANIC ELECTROLYTES IN THE INDIVIDUAL SOLVENTS

S.N. Solovev¹

A.A. Gurov²

K.I. Shatalov¹

snsol2021@yandex.ru

aagurov@bmstu.ru

kirill_shatalov@mail.ru

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper considers a large amount of data obtained by the authors of this work and of literature data on the inorganic electrolytes dissolution enthalpy in water and in 11 non-aqueous solvents. Methanol, ethanol, formamide, methylformamide and ethylformamide were selected as proton solvents, and demethylformamide, acetonitrile, hexamethylphosphorotriamide, sulfolane, propylene glycol carbonate, and demethyl sulfoxide were selected as the aprotic solvents. Alteration in the solvation enthalpy difference in two cations or two anions during transition from proton to the aprotic solvents was analyzed based on conceptions about possible types of different particles interaction with each other. It was established that the differences ratio in the solvation enthalpies of ions with different solvents was almost constant, which makes it possible, without conducting an experiment, to determine unknown values of the solvation enthalpies with a minimum error. Additional information about regularities in enthalpies of the electrolytes solvation with individual solvents could be obtained by analyzing materials on the enthalpies of electrolytes solvation with the mixed solvents, for example, the two-component or more. This contributes to development of theoretical concepts in thermodynamics of the electrolyte solvation

Keywords

Solvation, inorganic electrolyte, solvation enthalpy, Gibbs solvation energy, individual solvent

Received 26.06.2023

Accepted 10.08.2023

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Mishustin A.I. Problemy opredeleniya termodinamicheskikh kharakteristik solvatatsii individualnykh ionov v rastvorakh. V kn.: *Sovremennye problemy khimii rastvorov* [Problems of determination of thermodynamic characteristics of solvation of individual ions in solutions. In: Modern problems of solution chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1986, pp. 191–218 (in Russ.).

- [2] Glikberg S., Markus Y. Relation of the Gibbs free energy of transfer of ions from water to polar solvents to the properties of the solvents and the ions. *J. Solution Chem.*, 1983, vol. 12, no. 4, pp. 255–270. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00646200>
- [3] Solovyev S.N., Khekalov T.V. Determination of thermodynamic characteristics of electrolyte association in solutions on the basis of thermochemical measurements. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1989, no. 158, pp. 129–138 (in Russ.).
- [4] Glushko V.P., ed. Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. 1–10 [Thermal constants of substances. Iss. 1–10]. Moscow, AN SSSR Publ., VINITI, 1965–1981 (in Russ.).
- [5] Vorobyev A.F. Voprosy termokhimii vodnykh rastvorov elektrolitov. V kn.: *Sovremennyye voprosy fizicheskoy khimii* [Questions of thermochemistry of aqueous solutions of electrolytes. In: Modern questions of physical chemistry]. Moscow, Lomonosov MSU Publ., 1972, vol. 6, pp. 165–192 (in Russ.).
- [6] Krichnan C.V., Friedman H.L. Solvation enthalpies of electrolytes in methanol and dimethylformamide. *J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, iss. 23, pp. 3606–3612. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100692a021>
- [7] Manin N.G., Korolev V.P. Termokhimiya rastvoreniya elektrolitov v metanole i etanole pri 298,15 K. V kn.: *Mezhvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov* [Thermochemistry of electrolyte dissolution in methanol and ethanol at 298.15 K. Interuniversity collection of scientific papers]. Ivanovo, 1987, ICTI Publ., pp. 103–110 (in Russ.).
- [8] Perelygin B.G. Termokhimiya rastvorov galogenidov shchelochnykh metallov v smesyakh etanol–voda. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of alkali metal halides in ethanol–water mixtures. Abs. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1978 (in Russ.).
- [9] Perelygin B.G., Vorobyev A.F., Byvaltsev Yu.A. Thermochemical study of solutions of alkali metal halides in ethanol–water mixtures. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1980, no. 111, pp. 3–21 (in Russ.).
- [10] Somsen G., Coops J. Enthalpies of solvation of alkali halides in formamide. *Recl. Erav. Shim. Pays-Bas*, 1965, vol. 84, no. 8, pp. 985–1002. DOI: <https://doi.org/10.1002/recl.19650840804>
- [11] Frenkel E.E. Termokhimiya rastvorov galogenidov magniya v dimetilsulfokside, formamide i ikh smesyakh s vodoy. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of magnesium halide solutions in dimethyl sulfoxide, formamide and their mixtures with water. Abs. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1986 (in Russ.).
- [12] Smirnova L.S. Termokhimiya rastvorov nekotorykh 1-1 elektrolitov v formamide, metilformamide i etilformamide. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of some 1-1 electrolytes in formamide, methylformamide and ethylformamide. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Lomonosov MSU, 1977 (in Russ.).
- [13] Held R.F., Criss C.M. Thermodynamic properties of nonaqueous solutions. I. Heats of solution of selected alkali metal halides in anhydrous N-methylformamide. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, iss. 8, pp. 2611–2617. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100892a022>

- [14] Alekseev V.G. Termokhimiya rastvorov galogenidov shchelochnykh metallov v atsetonitrile, dimetilformamide i smesyakh atsetonitrila s dimetilformamidom i vodoy. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of alkali metal halides in acetonitrile, dimethylformamide and mixtures of acetonitrile with dimethylformamide and water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1982 (in Russ.).
- [15] Vorobyev A.F., Sarkisov L.S., Kessler Yu.M., et al. Thermochemical study of potassium and sodium halide solutions in hexamethylphosphorotriamide–water and anhydrous hexamethylphosphorotriamide mixtures. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1982, no. 121, pp. 3–8 (in Russ.).
- [16] Sarkisov L.S. Termokhimiya rastvorov galogenidov kaliya i natriya v smesyakh geskametilfosfortriamid–voda i dimetilformamid–formamid–voda. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of potassium and sodium halide solutions in hexamethylphosphorotriamide–water and dimethylformamide–formamide–water mixtures. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1982 (in Russ.).
- [17] Kuanysbaev T. Termokhimiya rastvorov nekotorykh galogenidov shchelochnykh metallov v sulfolane, vodno-sulfolannykh i vodno-dimetilformamidnykh smesyakh. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of some alkali metal halides in sulfolane, water-sulfolane and water-dimethylformamide mixtures. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, MUCTR, 1990 (in Russ.).
- [18] Wu J.-C., Friedman H.L. Heats of solution of some trifluoroacetates, tetraphenylborates, iodides, and perchlorates in water and in propylene carbonate and the relative enthalpies of solvation of the alkali metal ions in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, iss. 2, pp. 501–509. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100874a030>
- [19] Kostyuk B.G., Zaytseva N.V., Vorobyev A.F. Thermochemistry of solutions of alkali metal iodides and perchlorates in anhydrous propylene carbonate. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1980, no. 111, pp. 76–83 (in Russ.).
- [20] Kostyuk B.G. Termokhimiya rastvorov galogenidov, khloratov i perkhloratov shchelochnykh metallov v bezvodnykh dimetilsulfokside i propilenkarbonate. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of alkali metal halides, chlorates and perchlorates in anhydrous dimethyl sulfoxide and propylene carbonate. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Lomonosov MSU, 1982 (in Russ.).
- [21] Padunova I.D. Termokhimiya rastvorov shchelochnykh galogenidov v smeshannom rastvoritele dimetilsulfoksid–voda. Dis. kand. khim. nauk [Thermochemistry of alkaline halide solutions in mixed solvent dimethyl sulfoxide–water. Cand. Sc. (Chem.) Diss.]. Moscow, Lomonosov MSU, 1975 (in Russ.).
- [22] Mishchenko K.P., Poltoratskiy G.M. Termodinamika i stroenie vodnykh i nevodnykh rastvorov elektrolitov [Thermodynamics and structure of aqueous and non-aqueous solutions of electrolytes]. Leningrad, Khimiya Publ., 1976.
- [23] Buckingham A.D. Theory of ion-solvent interaction. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, vol. 24, iss. 1, pp. 151–157. DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9572400151>
- [24] Osipov O.A., Minkin V.I., Garnovskiy A.D. Spravochnik po dipolnym momentam [Handbook on dipole moments]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971.

Solovev S.N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Gurov A.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Shatalov K.I. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Solovev S.N., Gurov A.A., Shatalov K.I. Thermodynamic regularities in solvation of anorganic electroluties in the individual solvents. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 6 (111), pp. 97–110 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-6-97-110>