

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю., Иваненко О.И.,
Костылева Е.И., Сухинина О.А., Скорба В.Р.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
имени Д.И.Менделеева, 301665, Новомосковск, ул. Дружбы, 8
e-mail: anngic@yandex.ru*

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость (C_p) и плотность (ρ) трехкомпонентных растворов NaI–CdI₂–N-метилпирролидон (МП), KI–CdI₂–МП, RbI–CdI₂–МП, BaI₂–CdI₂–МП при 298,15 К.

На изменение C_p и объема (V) в этих системах, на наш взгляд, наиболее существенное влияние оказывает конкуренция двух процессов, происходящих при смешении бинарных растворов - образование ацидокомплексов и перераспределение влияния ионов на растворитель, вследствие их неодинаковой способности к сольватации. Добавление второго электролита с одинаковым анионом усиливает процесс комплексообразования, сопровождаемый разрушением сольватных оболочек катионов, их частичной или полной десольватацией. Процессы десольватации вызывают уменьшение C_p и увеличение V системы, а процесс пересольватации, характерный для ионов с большими различиями в энтальпиях сольватации, сопровождается противоположными изменениями C_p и V .

Расчет величин коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v показал, что $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$, что свидетельствует о преобладании процесса образования ацидокомплексов во всех исследованных системах. Даже в растворах NaI–CdI₂–МП, KI–CdI₂–МП, RbI–CdI₂–МП, где имеет место и перераспределение молекул МП в пользу более сольватирующегося катиона Cd²⁺ и эффект комплексообразования в значительной степени скомпенсирован, δ_c и δ_v не меняют знак и остаются достаточно большими по абсолютной величине.

Литература

Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. Ж. физ. химии, 2015, 89, 1881.