

МЕТОД РАСЧЕТА РЕАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ ВОДОРОДА И ХЛОРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl

А.А. Федорова, Н.Ю. Шаронов, Д.В. Филиппов

Анастасия Александровна Федорова*, Николай Юрьевич Шаронов,
Дмитрий Вячеславович Филиппов

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико–технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: physchem@isuct.ru*, ardra@bk.ru

Для расчета величин термодинамических характеристик растворов электролитов требуются значения коэффициентов активности индивидуальных ионов. Современные структурные теории растворов электролитов, в частности теория Дебая - Хюккеля и ее разновидности, учитывают взаимодействие ионов друг с другом и с растворителем в объеме раствора, но не рассматривают энергетику переноса иона через фазовые границы, т.е. позволяют оценить химические, а не реальные коэффициенты активности. Такой подход затрудняет сравнительный анализ энергетического состояния иона в различных средах. Кроме того, следует учитывать, что состояние молекул растворителя в объеме раствора отлично от их состояния на границе раздела фаз, поэтому и энергия взаимодействия ионов с растворителем на поверхности раствора и в объеме будет отличаться. В данной работе предложен метод расчета реальных коэффициентов активности индивидуальных ионов. Для расчета энергии переноса ионов через межфазную поверхность предложено использовать значения поверхностного потенциала раствора, а для учета вклада энергии переноса заряда между поверхностью и объемом фазы - значения электроотрицательности элементов. Для проверки предложенного уравнения были рассчитаны величины реальных коэффициентов активности ионов водорода и хлора в водных растворах HCl в широком диапазоне концентраций электролита. Результаты модельного расчета сопоставлены с данными, полученными по результатам определения реальных коэффициентов активности экспериментальным методом вольта-цепей. Предложенное уравнение в отличие от уравнения теории Дебая-Хюккеля во 2-ом приближении успешно воспроизводит характер концентрационной зависимости реальных коэффициентов активности не только анионов, но и катионов.

Ключевые слова: реальные коэффициенты активности, растворы электролитов, поверхностный потенциал, электроотрицательность

CALCULATION METHOD OF REAL ACTIVITY COEFFICIENTS OF IONS BY EXAMPLE OF HYDROGEN AND CHLORINE IONS IN AQUEOUS HCl SOLUTIONS

A.A. Fedorova, N.Yu. Sharonov, D.V. Filippov

Anastasia A. Fedorova*, Nikolai Yu. Sharonov, Dmitry V. Filippov

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: physchem@isuct.ru*, ardra@bk.ru

In this paper, we proposed a calculating method of the real individual activity coefficients. To calculate the energy of the ion, transfer through the interface we offered to use the value of the electrolyte solution surface potential, and to use electronegativity elements values for accounting contribution of the charge transfer energy between the surface and the bulk solution. To verify the proposed equation, the activity coefficients of hydrogen and chlorine ions in an aqueous HCl solutions were calculated over a wide range of electrolyte concentrations. The Debye-Hückel equation within 2nd approximation describes satisfactorily the dependence of the activity coefficient on the electrolyte concentration for anions, but not reproduce the minimum on the curve for cations. This dependence for the cation H⁺ is most extremal, and namely it is the reason of the choice of HCl for the model calculation.

The calculated values were compared with the data obtained from the results of determining the activity coefficients by experimental method of "vertical jet" [1]. The comparison showed that our proposed equation reproduces the character of the concentration dependence of real activity coefficients not for anion only but for cation as well.

Previously we found, that at low concentrations of solutes up to 0.1 mol/kg the values of some thermodynamic characteristics are strongly determined by not the volume concentration of the electrolyte, but the restructuring of the solvent structure in the surface layer of the solution, and therefore, the changing the energy state of the molecules at the interphase surface. Hence, the number of cations and anions at the surface in the areas of high and low bulk concentrations of electrolyte also differ greatly. Obviously, the small variation between calculated and experimental values of the real activity coefficients may be connected with necessity of using at calculation the bulk and surface concentration of ions.

Key words: real activity coefficients, electrolyte solutions, surface potential, electronegativity

Для цитирования:

Федорова А.А., Шаронов Н.Ю., Филиппов Д.В. Метод расчета реальных коэффициентов активности ионов на примере ионов водорода и хлора в водных растворах HCl. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 29–35.

For citation:

Fedorova A.A., Sharonov N.Yu., Filippov D.V. Calculation method of real activity coefficients of ions by example of hydrogen and chlorine ions in aqueous HCl solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 29–35.

ВВЕДЕНИЕ

В области физической химии растворов для описания процессов в неидеальных системах и определения многих термодинамических характеристик необходимы сведения о значениях коэффициентов активности. Однако чаще всего для этих целей используют среднеионные величины, что в целом не совсем оправданно, поскольку значения термодинамических характеристик индивидуальных ионов будут, очевидно, отличны от усредненных значений. В связи с этим становится актуальным создание методов теоретического и экспериментального определения коэффициентов активности индивидуальных ионов.

Авторами [1] был разработан экспериментальный метод определения реальных коэффициентов (γ) активности по результатам измерения компенсирующих напряжений вольта-цепей. Ме-

тод позволил получить данные для концентрационной зависимости γ индивидуальных ионов в водных растворах. Было отмечено, что если для анионов характерно монотонное уменьшение значений γ с ростом концентрации раствора, то для катионов концентрационная зависимость экстремальна – с минимумом в области низких концентраций. Интересен тот факт, что теоретически обоснованное уравнение Дебая – Хюккеля во втором приближении удовлетворительно описывает указанную зависимость для анионов, однако не воспроизводит минимум на кривой для катионов.

Основной задачей данной работы была разработка метода расчета реальных коэффициентов активности индивидуальных ионов. Объектом исследования был выбран водный раствор HCl, поскольку именно для H⁺ ионов указанная выше концентрационная зависимость коэффициентов активности имеет наиболее ярко выраженную экстремальность.

С точки зрения термодинамики электрохимических систем реальный – γ_i и химический – γ_i^* коэффициенты активности компонента в растворе связывает соотношение:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^* + \frac{z_i F \Delta \chi}{RT}, \quad (1)$$

где $\Delta \chi = \chi - \chi^\circ$; χ и χ° – поверхностный потенциал реальной и стандартной фазы, соответственно; z_i – заряд иона.

Реальная активность ионов одного вида представляет собой термодинамически строгую величину, экспериментальное определение которой не связано с модельными или иными внутримолекулярными предположениями. При этом в отличие от химической – реальная активность заряженного компонента включает слагаемое, характеризующее работу переноса этого компонента через межфазную поверхность. Последнее свойство реальной активности особенно важно при сопоставлении состояний иона в разных растворителях, когда необходимо принимать во внимание не только энергию взаимодействия иона с его окружением в растворе, но и работу переноса его через граничные поверхности.

Современные структурные теории растворов электролитов, в частности теория Дебая – Хюккеля, учитывают только энергетику взаимодействия ионов друг с другом и с растворителем в объеме раствора, но не рассматривают энергетику переноса иона через фазовые границы, т.е. позволяют оценить химические, а не реальные коэффициенты активности. Такой подход не позволяет получать точные значения реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов и проводить сравнительный анализ энергетического состояния иона в различных средах.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Первое слагаемое уравнения (1) может быть рассчитано на основании одной из модификаций уравнений теории Дебая – Хюккеля. Многочисленные модели, основанные на этом уравнении, позволяют учесть энергетику ионных взаимодействий и взаимодействие иона с растворителем в объеме раствора на основании гидратных чисел, активности растворителя, осмотического коэффициента и т.д. [2-4].

Второе слагаемое уравнения (1) определяет работу переноса иона через межфазную поверхность и может быть рассчитано из величин электрического потенциала, создаваемого ионами электролита, адсорбированными на границе раздела раствор электролита/газ. В работе [5] установлено, что

в различных концентрационных областях может протекать как преимущественная адсорбция ионов определенного знака, так и совместная адсорбция ионов, причем в последнем случае частицы разных знаков могут адсорбироваться в нестехиометрических соотношениях. Очевидно, что и потенциал поверхности будет меняться с ростом концентрации электролита в растворе по сложной зависимости.

Однако, из теории адсорбции на жидких поверхностях известно, что энергетическое состояние частиц растворителя на поверхности будет отличаться от состояния частиц в объеме раствора. Следовательно, в рассматриваемом соотношении (1) необходимо также учитывать энтропийный и энтальпийный вклады переноса частицы с поверхности внутрь фазы.

Исходя из вышеизложенного, на основании проведенного авторами [1] эксперимента и анализа данных литературы [2-4], можно предложить следующее уравнение для расчета реальных коэффициентов активности ионов в водных растворах электролитов.

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 \cdot 0,5107 \cdot m^{1/2}}{1 + 1,101 \cdot m^{1/2}} - \lg(1 + 0,018m) \pm \frac{\Delta G_{tr}^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot m + \frac{z_i \cdot F \cdot \chi}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot m, \quad (2)$$

где z_i – заряд иона с учетом знака, m – моляльность раствора, χ – поверхностный потенциал раствора заданной концентрации, ΔG_{tr}° – изменение энергии Гиббса переноса заряженной частицы через поверхность, знак третьего слагаемого определяется зарядом частицы и направлением переноса заряда.

$$\Delta G_{tr}^\circ = (E_2 - E_1) \cdot F - T \Delta S_{tr}^\circ, \quad (3)$$

где E_1 и E_2 – энергии взаимодействия иона с молекулой растворителя на межфазной поверхности и в объеме раствора, ΔS_{tr}° – энтропия переноса заряженной частицы с межфазной поверхности в объем фазы.

Для оценки первого слагаемого в уравнении (1) использовали теоретически обоснованное уравнение теории Дебая – Хюккеля. Несмотря на то, что методы расчета, основанные на его модификации [2, 3], учитывают гидратацию ионов электролита, их использование сопряжено с рядом сложностей. Во-первых, числа гидратации, определенные различными экспериментальными методами, варьируются в широких пределах [6], ввиду чего выбор значения для расчета сам по себе представляет непростую задачу. Во-вторых, числа гидратации могут в значительной мере зависеть от концентрации электролита в растворе. Таким образом, неопределенность данного параметра приводит к возникновению существенной

погрешности расчета коэффициентов активности, заметно превышающей погрешность определения γ методом вольта-цепей [4].

Оценка энергии процесса переноса заряда и расчет величин E_1 и E_2 могут быть проведены, исходя из следующих представлений.

Электроотрицательность элемента не является постоянной характеристикой для его атомов в различных молекулах, а зависит от валентного состояния и окружения [7, 8]. В зависимости от вклада s -орбитали в гибридизацию электроотрицательность изменяется. Энергия иона E есть квадратичная функция от его заряда, что верно и для эффективных зарядов q на атомах в молекулах и для нейтральных атомов. Авторы [9] предложили использовать в качестве меры электроотрицательности (κ) величину dE/dq .

$$\kappa = dE/dq = a + bq, \quad (4)$$

где a – электроотрицательность нейтрального атома, b – «коэффициент заряда», отражает ход изменения электроотрицательности при появлении заряда на атоме и является обратной величиной зарядной емкости атома.

Интегрирование уравнения (4) позволит определить величину энергии.

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что состояние молекул растворителя в объеме фазы и на межфазной поверхности различно, следовательно энергии взаимодействия иона с молекулой воды на межфазной поверхности и в объемной фазе также будут отличаться. В расчетах было принято, что у воды в поверхностном слое атом кислорода находится в негибризованном p -состоянии, а у молекул воды в объеме раствора в sp^2 -гибридном состоянии. Отметим, что состояние атома кислорода используется лишь для выбора параметров уравнения (4), непосредственно отражающих изменение энергетического состояния молекулы воды, и авторы не затрагивают вопрос описания структуры последней. Приведем пример расчета энергии взаимодействия иона с молекулой растворителя на поверхности – E_1 и в объеме фазы – E_2 .

Для расчета выразим электроотрицательность по соотношению (4), воспользовавшись величинами a и b [8], выраженными в эВ. Для взаимодействия иона H^+ с молекулой воды на межфазной поверхности получим:

$$\kappa_{H^+} = \kappa_{H_2O}$$

$$2,21 + 12,85q_{H^+} = 2,46 + 4,52q_{H_2O}$$

Очевидно, что

$$q_{H^+} + q_{H_2O} = 1,$$

откуда $q_{H^+} = 0,275$ и $q_{H_2O} = 0,725$.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } E_1 &= \int_1^{0,275} (2,21 + 12,85q_{H^+}) dq + \\ &+ \int_0^{0,725} (2,46 + 4,52q_{H_2O}) dq = -4,57 \text{ (эВ)} \end{aligned}$$

Аналогично для взаимодействия H^+ с молекулой воды в объеме фазы:

$$\begin{aligned} E_2 &= \int_1^{0,320} (2,21 + 12,85q_{H^+}) dq + \\ &+ \int_0^{0,680} (3,05 + 4,81q_{H_2O}) dq = -4,084 \text{ (эВ)} \end{aligned}$$

Для взаимодействия иона хлора с молекулой воды получим:

$$\begin{aligned} E_1 &= \int_{-1}^{-0,317} (2,95 + 11,3q_{Cl^-}) dq + \\ &+ \int_0^{-0,683} (2,46 + 4,52q_{H_2O}) dq = -3,693 \text{ (эВ)} \\ E_2 &= \int_{-1}^{-0,292} (2,95 + 11,3q_{Cl^-}) dq + \\ &+ \int_0^{-0,708} (3,05 + 4,81q_{H_2O}) dq = -4,034 \text{ (эВ)} \end{aligned}$$

Энергия переноса заряда будет определяться разностью E_2 и E_1 . Необходимо подчеркнуть, что указанные величины рассчитаны на одну молекулу H_2O , и общая энергия переноса ионов будет зависеть от молярности раствора m . Как отмечено ранее, выбор числа молекул, образующих сольватную оболочку иона, вызывает определенные сложности. Авторы [6] отмечают, что анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что процесс удаления молекул, координационно-связанных с ионом, является ступенчатым, что очевидно, связано с энергетической неэквивалентностью молекул растворителя вблизи иона. И для ионов малых радиусов и зарядов можно говорить об особой прочности связи иона с одной молекулой воды. Поэтому и для слабогидратированного иона хлора, и для иона водорода расчет проводили на 1 молекулу воды, предполагая, что именно между ними происходит наиболее существенное перераспределение заряда, вслед за чем формируется сольватная оболочка из оставшихся молекул.

Для расчета потенциала границы раздела фаз – χ использовались экспериментальные данные $\Delta\chi$ [1]. Потенциал стандартной фазы χ° – воды был

принят равным 0,1 на основании анализа многочисленных данных по экспериментальному определению этой величины [10-13].

Значение ΔS° , необходимое для расчета четвертого члена уравнения (2), составило $-128,84$ кДж/(моль·К) и было определено на основании данных работ [14, 15] по соотношению:

$$\Delta S^\circ = \bar{S}_{i(aq)}^\circ - S_{i(gas)}^\circ, \quad (5)$$

где $\bar{S}_{i(aq)}^\circ$ и $S_{i(gas)}^\circ$ – стандартная парциальная молярная энтропия иона в воде и газовой фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета коэффициентов активности ионов водорода и хлора по уравнению (2) представлены на рис. 1 и 2.

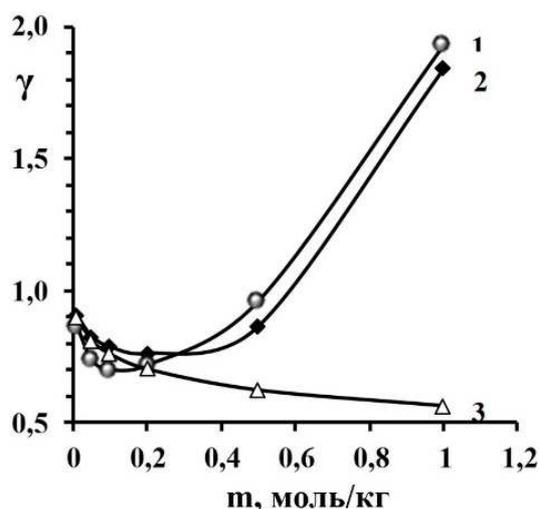


Рис. 1. Реальные коэффициенты активности иона H^+ в водном растворе HCl: 1 - расчет по уравнению (2), 2 - экспериментальные данные [1], 3 - расчет по уравнению 2-го приближения теории Дебая-Хюккеля
 Fig. 1. The real activity coefficients of H^+ in an aqueous HCl solution: 1 - calculation on the equation (2), 2 - experimental results [1], 3 - calculation on equation of 2nd Debye-Hückel approximation theory

Таким образом, данные модельного расчета на примере ионов водорода и хлора в водных растворах HCl и сравнение их с величинами, полученными из результатов определения коэффициентов активности методом «вертикальной струи» [1], показали, что предложенное уравнение (2) воспроизводит характер концентрационной зависимости реального коэффициента активности не только аниона, но и катиона. Данный факт подтверждает справедливость предположения о необходимости учета не только энергетики межйонных взаимодей-

ствий, но и взаимодействия растворенного вещества с растворителем на поверхности и в объемной фазе посредством переноса заряда между ионом и молекулой растворителя, а также через поверхность раздела фаз жидкость – газ.

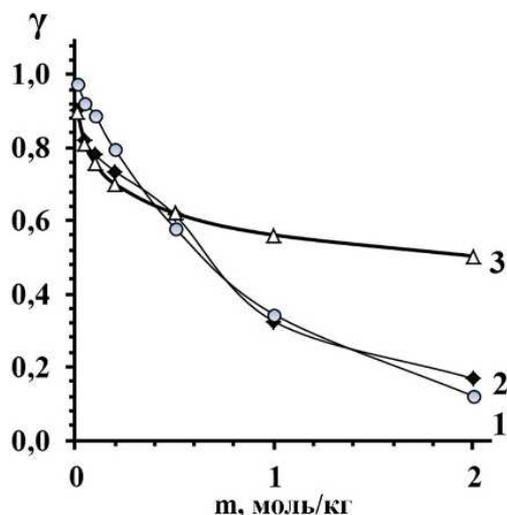


Рис. 2. Реальные коэффициенты активности иона Cl^- в водном растворе HCl: 1 - расчет по уравнению (2), 2 - экспериментальные данные [1], 3 - расчет по уравнению 2-го приближения теории Дебая-Хюккеля
 Fig. 2. The real activity coefficients of Cl^- in an aqueous HCl solution: 1 - calculation on equation (2), 2 - experimental results [1], 3 - calculation on equation of 2nd Debye-Hückel approximation theory

Полученные результаты также позволяют сделать вывод о возможности использования значений электроотрицательности при оценке энергии переноса заряда с поверхности в объем фазы.

Тем не менее, незначительные, в сравнении с расчетом по уравнению Дебая-Хюккеля, отклонения величин реальных коэффициентов активности от значений, полученных в [1], свидетельствуют о необходимости более детальной проработки модели энергетического состояния молекул воды, как в поверхностном слое раствора, так и в объемной фазе. Кроме того, исследования адсорбции хлорида водорода на границе раздела фаз водный раствор/газ [15, 16] показали, что в области низких концентраций растворенных веществ до 0,1 моль/кг, где различия рассчитанных и экспериментальных величин γ наиболее существенны, поверхностное натяжение раствора, его поверхностный потенциал и, очевидно, ряд других термодинамических характеристик определяются в большей степени не объемной концентрацией электролита, а перестройками

структуры растворителя в поверхностном слое раствора, и, следовательно, изменением энергетического состояния молекул на межфазной поверхности. В то же время, адсорбционная способность катионов и анионов в областях высоких и низких концентраций электролита также существенно отличается [5]. В связи с этим, вероятно, при расчете

ряда слагаемых (2) следует учитывать не объемную концентрацию электролита, а количество адсорбированных ионов каждого вида.

Работа выполнена в лаборатории «Адсорбционных процессов и гетерогенного катализа» НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Рабинович В.А., Алексеева Т.Е.** Реальные коэффициенты активности отдельных ионов в водных растворах электролитов. II. Сопоставление реальных и химических коэффициентов активности ионов в растворах хлористого водорода и хлоридов щелочных металлов при 25°C. *Электрохимия*. 1973. Т. 9. № 10. С. 1434–1436.
2. **Bates R.G., Staples B.R., Robinson R.A.** Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *J. Anal. Chem.* 1970. V. 42. N 8. P. 867-871.
3. **Соловкин А.С.** Гидратация и коэффициенты активности ионов. *Журн. физ. химии*. 1961. Т. 35. № 9. С. 2123-2124.
4. **Рабинович В.А.** Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1985. 176 с.
5. **Федорова А.А., Улитин М.В.** Термодинамические характеристики адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор-газ. *Ж. физ. химии*. 2009. Т. 83. № 1. С. 113-118; DOI: 10.1134/S0036024409010191.
6. **Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С.** Ионная сольватация. М.: Наука. 1987. 320 с.
7. **Hinze J., Jaffe H.H.** Electronegativity. I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 540-546. DOI: 10.1021/ja00863a008.
8. **Hinze J., Jaffe J. H.H.** Electronegativity. IV. Orbital electronegativities of the neutral atoms of the periods three A and four A and of positive ions of periods one and two. *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. N 7. P. 1501 -1506. DOI: 10.1021/j100801a024.
9. **Huheey J.E.** The electronegativity of groups. *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. N 10. P. 3284 -3291. DOI: 10.1021/j100894a011.
10. **Krishtalik L.I., Alpatova N.M., Ovsyannikova E.V.** Determination of the surface potentials of solvents. *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 329. P. 1-8. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80204-H.
11. **Stokes R.H.** The van der waals radii of gaseous ions of the noble gas structure in relation to hydration energies. *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. N 6. P. 979-982. DOI: 10.1021/ja01060a002.
12. **Case B., Hush U.S., Parsons R., Peover M.E.** The real solvation energies of hydrocarbon ions in acetonitrile and the surface potential of acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 1965. V. 10. N 516. P. 360 - 370.
13. **Кочурова Н.Н., Носков Б.А., Русанов А.И.** Исследование зависимости поверхностного потенциала от времени на струе воды. *Докл. АН СССР*. 1976. Т. 227. № 6. С. 1386-1389.
1. **Rabinovich V.A., Alekseeva T.E.** The real activity coefficients of individual ions in aqueous electrolyte solutions. II. A comparison of the real and chemical ionic activity coefficients in solutions of hydrogen chloride and chlorides of alkali metals at 25°C. *Elektrokhimiya*. 1973. V. 9. N 10. P. 1434 – 1436 (in Russian).
2. **Bates R.G., Staples B.R., Robinson R.A.** Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths. *J. Anal. Chem.* 1970. V. 42. N 8. P. 867-871.
3. **Solovkin A.S.** Hydration and activity coefficients of the ions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1961. V. 35. N 9. P. 2123 - 2124 (in Russian).
4. **Rabinovich V.A.** The thermodynamic activity of ions in electrolyte solutions. L.: Khimiya. 1985. 176 p. (in Russian).
5. **Fedorova A.A., Ulitin M.V.** Thermodynamic of adsorption characteristics of hydrogen sodium and potassium chlorides at the interface of aqueous solution-gas. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2009. V. 83. N 1. P. 113-118. DOI: 10.1134/S0036024409010191 (in Russian).
6. **Krestov G.A., Novoselov N.P., Pereligin I.S.** Ionic salvation M.: Nauka. 1987. 320 p. (in Russian).
7. **Hinze J., Jaffe H.H.** Electronegativity. I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 540-546. DOI: 10.1021/ja00863a008.
8. **Hinze J., Jaffe H.H.** Electronegativity. IV. Orbital electronegativities of the neutral atoms of the periods three A and four A and of positive ions of periods one and two. *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. N 7. P. 1501 -1506. DOI: 10.1021/j100801a024.
9. **Huheey J.E.** The electronegativity of groups. *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. N 10. P. 3284 -3291. DOI: 10.1021/j100894a011.
10. **Krishtalik L.I., Alpatova N.M., Ovsyannikova E.V.** Determination of the surface potentials of solvents. *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 329. P. 1-8. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80204-H.
11. **Stokes R.H.** The van der waals radii of gaseous ions of the noble gas structure in relation to hydration energies. *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. N 6. P. 979-982. DOI: 10.1021/ja01060a002.
12. **Case B., Hush U.S., Parsons R., Peover M.E.** The real solvation energies of hydrocarbon ions in acetonitrile and the surface potential of acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 1965. V. 10. N 516. P. 360 - 370.
13. **Kochurova N.N., Noskov B. A., Rusanov A.I.** The investigation of dependence of surface potential from the time on the water stream. *DAN*. 1986. V. 227. N 6. P. 1386-1389 (in Russian).

14. **Соколов В.Н., Кобенин В.А., Горелов В.Н.** Энтропии сольватации и переноса индивидуальных ионов в бинарной системе вода-этанол при 298.15 К. *Журн. Физ. Химии*. 2005. Т.79. № 2. С. 228-232.
15. **Marcus Y.** The hydration of ions and their effects on the structure of water. *J. Chem. SOC. Faraday Trans. I*. 1986. V.82. P. 233-242. DOI: 10.103 / F19868200233.
16. **Randles J.E.B.** The real hydration energies of ions. *Trans. Faraday Soc.* 1956. V. 52. N 12. P. 1573 – 1581. DOI: 10.1039/TF9565201573.
14. **Sokolov V.N., Kobenin V.A., Gorelov V.N.** The Entropies of Solvation and Transfer of Ions in the Water–Ethanol Binary System at 298.15 K. *Zhurn. Fizich.. Khim.* 2005. V. 79. N 2. P. 228-232 (in Russian).
15. **Marcus Y.** The hydration of ions and their effects on the structure of water. *J. Chem. SOC. Faraday Trans. I*. 1986. V.82. P. 233-242. DOI: 10.103 / F19868200233.
16. **Randles J.E.B.** The real hydration energies of ions. *Trans. Faraday Soc.* 1956. V. 52. N 12. P. 1573 – 1581. DOI: 10.1039/TF9565201573.

*Поступила в редакцию 31.10.2016
Принята к опубликованию 18.01.2017*

*Received 31.10.2016
Accepted 18.01.2017*