

7. Получение кислородсодержащих соединений из технических углеводородных смесей C_3-C_5 / Ю. И. Козорезов, Н. М. Каманш, З. А. Костылева, Г. В. Прохоров.— Нефтехимия, 1964, 4, № 2, с. 290—293.
8. Федурца М. У., Абаджев С. С. Жидкофазное окисление изобутана.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 266—270.
9. Прокопчук С. П., Абаджев С. С. Влияние ионов Mn на распределение продуктов жидкофазного окисления *n*-бутана.— Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение, 1983, № 164, с. 50—52.

Львовский
политехнический институт

Поступила
14 ноября 1982 г.

УДК 541.135

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пак Чжон Су, И. Н. Максимова

На основании плотности при 20—80° рассчитан мольный объем растворов V гидроксидов, сульфатов, нитратов и хлоридов щелочных металлов и рассмотрена зависимость полученных величин от природы ионов, молекулярной массы и концентрации электролитов. Для расчета использовали уравнение

$$V = \frac{100M}{c\rho}, \quad (1)$$

где M и c — молекулярная масса и концентрация электролита, мас. %; ρ — плотность раствора, г/см³.

Зависимость $V=f(M)$ показывает, что независимо от природы электролита точки, определяющие V при определенной концентрации электролита в растворе, образуют прямую, наклон которой уменьшается с увеличением концентрации, то есть природа электролита и, в частности, его молекулярная масса сильнее влияют в концентрированных системах. Уравнение прямой имеет вид

$$V_t = k_t \cdot M. \quad (2)$$

Величины k_t могут быть найдены (с погрешностью 0,2—0,4 %) по уравнению

$$k_t = k_{20^\circ} [1 - 6 \cdot 10^{-4} (t - 20^\circ)]. \quad (3)$$

Значения k при 20° для разных концентраций электролитов следующие:

c , мас. %	5	10	15	20
k_{20°	19	9,2	5,88	4,28

Погрешность расчета мольного объема и плотности растворов по уравнениям (1) — (3) составляет 0,5—1,5 %.

В результате анализа зависимости $V=f(M)$ можно предположить наличие одной кривой для растворов различных электролитов в координатах $V=f(m)$, где m — моляльность, моль/кг воды. Данное предположение подтверждено зависимостью при 50° (рис. 1), которая подчиняется уравнению

$$V_{50^\circ} = 1026/m, \quad (4)$$

позволяющему определять плотность и мольный объем растворов с погрешностью 0,3—0,4 %.

Для исследования было использовано уравнение [1]

$$V = V_1 + V_2q + pn_2, \quad (5)$$

где V — объем раствора, содержащего 1 моль электролита; V_1 — объем 1 моля электролита; V_2q — объем воды, приходящейся на 1 моль электролита.

В растворе данной концентрации определяли число молей электролита n_1 и число молей воды n_2 :

$$n_1 = \frac{c}{M}; \quad n_2 = \frac{100 - c}{18,015}. \quad (6)$$

Количество молей воды, приходящееся на 1 моль электролита, находили из соотношения

$$q = n_2/n_1. \quad (7)$$

Мольный объем воды определяли на основании ее плотности ρ_{H_2O} :

$$V_2 = 18,015/\rho_{H_2O}, \quad (8)$$

а мольный объем электролита (в см^3) — из кристаллографических радиусов $r_{\text{и}}$ [2] с учетом числа ионов $\nu_{\text{и}}$

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi N_A (\nu_+ \cdot r_+^3 + \nu_- \cdot r_-^3) = 2,52 (\nu_+ \cdot r_+^3 + \nu_- \cdot r_-^3) \quad (9)$$

или на основании плотности твердого электролита ρ_1 :

$$V_1' = M/\rho_1. \quad (10)$$

Уравнение (5) можно представить в таком виде:

$$\rho = \frac{V \cdot n_1 - V_1 n_1 - V_2 n_2}{n_1 n_2}. \quad (11)$$

Если рассматривать величину ρn_1 как изменение объема 1 моля воды под воздействием всех молей электролита в растворе, то сумма $V_2 + \rho n_1$ должна определять поляризуемое действие всех ионов электролита, а величина ρ — изменение объема 1 моля воды под влиянием 1 моля соли. Если V — $V_2 q$ — кажущийся объем 1 моля электролита в присутствии n_2 молей воды, то величина ρ зависит от изменения объема 1 моля электролита под влиянием 1 моля воды при условии, что объем 1 моля воды неизменный, а электролита —

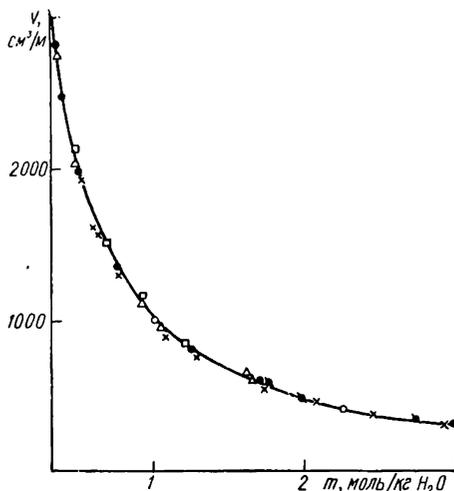


Рис. 1. Зависимость мольного объема раствора от моляльности для растворов сульфатов, хлоридов, нитратов, гидроксидов щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия) при 50° .

меняющийся. Более целесообразно рассматривать величину ρ как характеризующую изменение мольного объема раствора под влиянием 1 моля электролита и 1 моля растворителя, считая, что величина $V - V_2 q$ также обусловлена обоими компонентами системы, кажущиеся объемы которых могут быть найдены по уравнениям

$$\Phi_1 = V_1 + \rho n_2; \quad \Phi_2 = V_2 + \rho n_1. \quad (12)$$

(Φ_1 и Φ_2 — кажущиеся объемы растворителя и растворенного вещества), причем с некоторой погрешностью из-за невозможности разделения величины ρ на составляющие.

Концентрационные зависимости величин ρ и $V - V_2 q$ приведены на рис. 2 и 3 (ρ найдено на основании уравнений (5) и (9)). Экстраполируя зависимости $V - V_2 q = f(c)$ к концентрации $c = 100\%$ электролита, можно попасть в точки, соответствующие значениям V_1 или V_1' . Для хлорида, нитрата лития и соляной кислоты на кривой наблюдается экстремум. Анализ зависимостей для растворов серной и азотной

кислот, где плотности измерены во всем диапазоне концентраций [3], показал, что более вероятной является экстраполяция кривых $(V - V_2q) = f(c)$ до V_1' , а не V_1 . Характер кривых для растворов солей щелочных металлов можно подтвердить лишь определением объемных свойств систем с концентрациями, превышающими насыщенную. Сравнение величин V_1 и V_1' показывает, что для нитратов щелочных металлов (кроме $RbNO_3$) и сульфатов величина V_1' больше V_1 , что

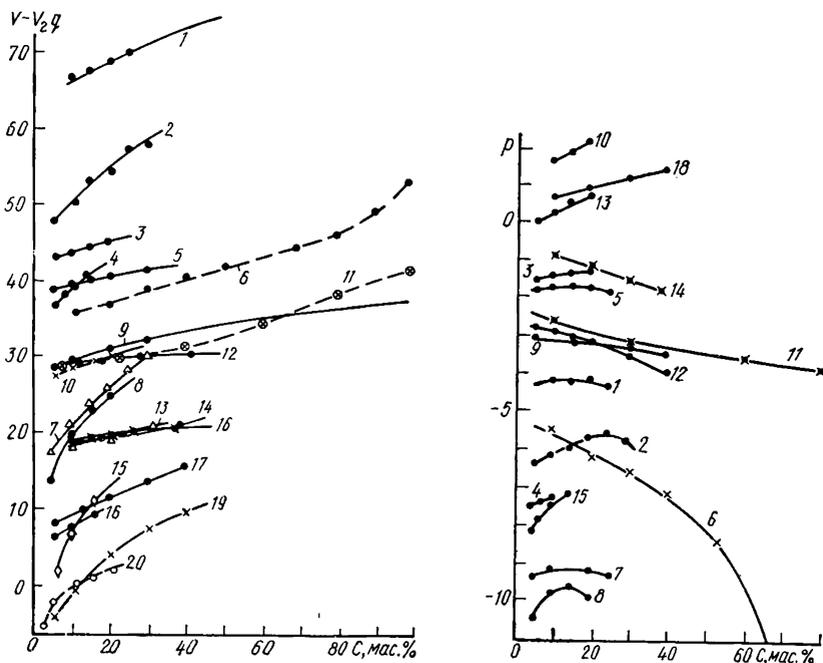
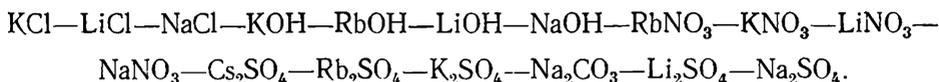


Рис. 2. Зависимость величины $V - V_2q$ от содержания электролитов в растворах, мас. %: 1 — Cs_2SO_4 ; 2 — Rb_2SO_4 ; 3 — $RbNO_3$; 4 — K_2SO_4 ; 5 — KNO_3 ; 6 — H_2SO_4 ; 7 — Li_2SO_4 ; 8 — Na_2SO_4 ; 9 — $NaNO_3$; 10 — KCl ; 11 — HNO_3 ; 12 — $LiNO_3$; 13 — $NaCl$; 14 — HCl ; 15 — Na_2CO_3 ; 16 — $RbOH$; 17 — KOH ; 18 — $LiCl$; 19 — $NaOH$; 20 — $LiOH$.

Рис. 3. Зависимость величины ρ от концентрации электролита в растворе (нумерация кривых соответствует приведенной на рис. 2).

не поддается простому объяснению. В случае гидроксидов и хлоридов V_1 больше V_1' , что может быть связано со структурами кристаллических решеток. Зависимость $V_1 = f(M)$ дает плавные кривые, а $V_1' = f(M)$ — ломаные. Величины $V - V_2q$ возрастают с увеличением молекулярной массы и мольного объема электролита. Концентрационная зависимость ρ (или ρ') характеризуется экстремумами. Величины ρ для разных электролитов при постоянной моляльности увеличиваются (см. таблицу, рис. 3) в ряду

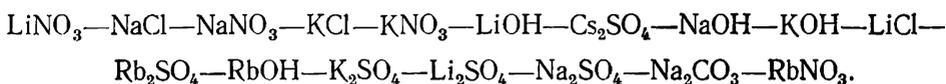


Расположение электролитов в этом ряду с позиций электростатики объяснить пока не удалось. Величина ρ определяется в большей степени анионом, чем катионом. Большая сжимаемость растворов характерна для анионов, содержащих больше атомов кислорода, способных давать водородные связи, более прочные с гидратными молекулами воды; вследствие их поляризуемости и «кооперативности» [4] связей растворы уплотняются (ρ становится отрицательнее). У ионов калия, рубидия, цезия уплотнение может быть обусловлено наличием d -электронных уровней, свободных орбиталей, но с ростом радиуса ионов оно уменьшается: гидратная оболочка становится более рыхлой. При анализе величин ρ' , всегда отрицательных для рассмотренных электро-

Величины $V-V_{2q}$, ρ и ρ' при 20°

Электролит	V'	V	Количество электролита, мас. %	$V-V_{2q}$	ρ	ρ'
	см ³ /моль					
LiOH	7,1	16,7	5	-0,88	-1,64	-3,5
			10	0,35	-1,3	-3,3
NaOH	8,3	18,8	10	0,13	-1,6	-3,7
			20	4,53	-0,85	-3,2
			30	7,86	-0,17	-2,9
			40	10,10	0,54	-2,4
KOH	11,9	27,4	10	8,96	-0,62	-3,7
			20	11,8	-0,004	-3,5
			30	14,0	0,56	-3,4
			40	16,2	1,3	-3,4
RbOH	14,3	32	5	6,65	-1,45	-4,8
			10	8,53	-1,15	-4,7
LiCl	16,2	20,5	10	19,3	0,624	-3,8
			20	20,2	0,92	-4,0
			30	20,6	1,15	-4,5
			40	20,8	1,40	-5,2
NaCl	17,3	27	10	18,9	0,20	-1,6
			20	19,7	0,52	-1,6
			30	20,4	0,70	-1,5
KCl	20,9	37,5	10	29,0	1,6	-1,6
			20	29,66	1,9	-1,6
			30	30,32	2,1	-1,6
LiNO ₃	44	29	5	29,32	-2,8	0,06
			10	29,43	-2,9	0,09
			20	30,02	-3,1	0,23
			30	30,55	-3,5	-0,41
			40	30,68	-4,0	-0,52
Li ₂ SO ₄	67,1	49,5	5	17,59	-9,4	-5,8
			10	21,58	-9,1	-5,4
			20	26,12	-9,2	-5,0
Na ₂ SO ₄	69,4	52,6	5	14,4	-10,4	-7,25
			10	20,7	-9,76	-6,39
			20	25,38	-9,92	-6,14
Na ₂ CO ₃	45,1	41	5	1,81	-8,22	-7,7
			10	7,95	-7,45	-6,8
			20	11,07	-7,22	-6,6

литов (даже для KCl), труднее установить общие закономерности. Поэтому для растворов солей щелочных металлов при расчете значений ρ целесообразнее использовать величины V_1 , а не V_1' . Ряд электролитов, построенный по принципу увеличения ρ' , характеризуется большей «хаотичностью» в расположении веществ с позиций электростатики по сравнению с приведенным выше:



Расположение в ряду KCl и LiCl, например, объяснению не поддается. Рассмотренные закономерности позволяют получить некоторую информацию о зависимости объемных свойств растворов от природы электролитов, а также рассчитать ряд величин на основании предложенных уравнений.

1. Максимова И. Н., Федотов Н. В. О плотностях водных растворов электролитов.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 3, с. 234—237.
2. Ферман А. Е. Геохимия.— М.: Наука, 1951.— Т. 4. 842 с.
3. Справочник химика.— М.: Химия, 1965.— Т. 3. 1189 с.
4. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в растворах.— М.: Мир, 1978.— Ч. 2. 247 с.

Ленинградский
технологический институт

Поступила
26 июля 1982 г.