

УДК 544.35.032.72

СРАВНЕНИЕ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. А. В. Очкин^а, *, Н. Н. Кулов^б, **^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: ochkinav@muctr.ru

**e-mail: kulovnn@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2021 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Разработанная ранее методика расчета мольных объемов электролитов V_{s0} была использована для сравнительного анализа. На основании литературных данных определены мольные объемы V_{s0} для 4 электролитов NH_4Cl , NaBr , KBr и KI , а также оценены погрешности этих величин. Проведено сравнение полученных величин V_{s0} и найденных ранее [1] аналогичных величин для различных катионов и анионов. Показано, что отсутствует корреляция между V_{s0} и значениями ионных радиусов.

Ключевые слова: плотность растворов, кажущийся мольный объем, сравнительный анализ электролитов

DOI: 10.31857/S004035712205013X

ВВЕДЕНИЕ

В технологии и лабораторной практике часто используются смешанные водные растворы электролитов. В качестве примера можно привести расчет равновесия при переработке отработавшего топлива ядерных реакторов. В этом случае в первом приближении водную фазу можно рассматривать как смесь азотной кислоты и нитрата уранила, содержащую также продукты деления и продукты коррозии. Описание этой системы дано в работе [1], а описание растворов азотной кислоты в [2] и смешанных растворов уранила нитрата и азотной кислоты в [3], где приведены плотности смешанных растворов. Моделирование этой системы рассматривается также в [4, 5]. Однако следует иметь в виду, что в образующейся водной фазе помимо нитрата уранила и азотной кислоты присутствуют продукты деления, а также продукты коррозии – трехвалентное железо. При расчете плотностей смешанных растворов концентрации указанных выше продуктов не учитывали, поскольку методика учета сопутствующих веществ при малой их концентрации пока ещё не разработана в должной мере.

Другой областью, где используются смешанные растворы является солеварение, а также выделение бромидов и иодидов калия [6, 7]. Для расчета равновесия в таких смешанных растворах Микулиным Г.И. [8] была разработана система расчета с использованием уравнений в моляльных концентрациях. Уравнения Г.И. Микулина

применялись и при расчете в смесях уранила нитрата и азотной кислоты [5] с использованием плотностей смешанных растворов [3].

Ранее [9] было показано, что плотности некоторых растворов электролитов могут быть рассчитаны с использованием мольных объемов. При этом для некоторых электролитов наблюдается постоянство мольного объема V_{s0} до значительных концентраций. Данная закономерность может быть использована для расчета плотности смешанных растворов. Так с помощью данного метода были рассчитаны плотности морской воды [10]. Однако в этом случае концентрации электролитов были невелики. Так как постоянство мольных объемов V_{s0} наблюдается до некоторой предельной концентрации, то сравнение суммы квадратов отклонений расчетных значений d_c от экспериментальных d позволяет решить три задачи: 1) рассчитать значение V_{s0} , 2) рассчитать погрешность этой величины и 3) оценить погрешность исходных экспериментальных данных.

Целью настоящей работы было сравнение различных электролитов с точки зрения зависимости мольного объема от концентрации для однозарядных электролитов различного состава. В качестве источника данных по растворимости при 20°C был использован справочник [11], в котором представлены зависимости плотности раствора d г/мл или кг/л от молярной концентрации c моль/л. Ранее были измерены мольные объемы NaCl , NaNO_3 , KCl , KNO_3 , SrCl_2 [9], а

Таблица 1. Параметры b и k в уравнении (5)

	b	k
NH_4Cl	-0.03202	0.993
NaBr	-0.0353	1.036
KBr	-0.0324	1.008
KI	-0.0341	0.985
CoCl_2	0.0313	1.945

также MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 [10]. Для того, чтобы учесть влияние катионов, натрия, калия и аммония, а также анионов нитрата, хлорида, бромида и иодида список солей будет дополнен хлоридом аммония, бромидами натрия и калия и иодидом калия. Сравнение мольных объемов этих электролитов позволяет оценить изменение мольных объемов при переходе от натрия к калию, а затем к аммонiu, а также при переходе от нитрата к хлориду, а затем к бромиду и иодиду.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Процедура расчетов была следующей. Вначале определяли объем раствора V , включающего 1000 г воды и соответствующую молярную концентрацию соли m

$$V = (1000 + mM)/d, \quad (1)$$

где M – молярная масса растворенного вещества, d – плотность раствора в г/см^3 .

Затем рассчитывали кажущийся объем соли V_s

$$V_s = (V - V_0)/m, \quad (2)$$

где V_0 – объем 1000 г воды при 20°C , равный 1001.8 мл и вычисляли среднее значение V_{s0} по уравнению

$$V_{s0} = V_s a_w. \quad (3)$$

Значение плотности d_c определяли по уравнению

$$d_c = (1000 + mM)/[1001.8 + (V_{s0}/a_w)m]. \quad (4)$$

Значения активности воды в бинарных растворах электролитов при 25°C a_w приведены в [12]. При этом в первом приближении выполняется линейное уравнение

$$a_w = 1 + bm^k, \quad (5)$$

а параметры b и k представлены в табл. 1. Различие в между 20 и 25°C приводит к изменению плотности воды примерно на 0.1% .

Сравнение экспериментальных значений плотности с расчетными величинами d_c позволя-

ет с помощью метода наименьших квадратов решить три задачи, отмеченные выше.

Результаты расчета представлены в табл. 2. Следует отметить, что значения величин в столбцах 1 и 2 совпадают с данными, приведенными в [11]. В столбце 3 приведены плотности растворов для исходной плотности воды 0.9982 кг/л (г/см^3) при 20°C , тогда как в [11] они были приведены для исходной плотности воды 1.0000 кг/л . Однако основной задачей расчетов, приведенных в табл. 2, было сравнение значений d и величин, рассчитанных по уравнению (4) d_c . Для этой цели в столбцах 4, 5, 6 и 7 представлены, соответственно, молярность m , объем 1 кг раствора V , активность воды a_w и рассчитанная плотность d_c , а в столбцах 8 и 9 приведены разности плотностей $d-d_c$ и квадратичные отклонения $(d-d_c)^2$. Минимум суммы $\Sigma(d-d_c)^2$, деленный на число опытов, позволяет оценить значение V_{s0} и пределы концентрации c , для которых кажущийся объем соли V_s остается постоянным. При больших значениях c , чем приведенные в таблице, сумма $\Sigma(d-d_c)^2$ начинает быстро увеличиваться.

Представляло интерес также сравнение величин V_{s0} для различных электролитов, а также с их ионными радиусами по шкале Гольдшмидта, приведенными в [11] на с. F152. Результаты сравнения представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, для хлоридов калия и натрия суммы радиусы отличаются на 12.5% , отнесенных к хлориду натрия, а мольные объемы V_{s0} отличаются на 58% ($10.04/17.42$). Похожие результаты получаются и при сравнении хлорида и бромида калия. Для суммы радиусов ионов $(0.133 + 0.196)/(0.133 + 0.181) = 1.048$, а разность V_{s0} приводит к величине $33.97/27.46 = 1.237$. Причина различия в диссоциации солей и их гидратации. Косвенно точность данных может быть оценена по различию величин V_{s0} : для ионов калия и натрия, а также нитрата и хлорида она меньше 0.1% , а для бромида и хлорида около 1% .

Таблица 2. Расчет плотностей водных растворов при 20°C

вес. %, [2]	c , моль/л [2]	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d-d_c$	$(d-d_c)^2$
	NH ₄ Cl		$M = 53.491$		$V_{s0} = 35.16$ мл			
0	0	0.9982	0.0000	1001.8	1.000	0.9982		
0.5	0.093	0.9998	0.0935	1005.2	0.997	0.9999	-0.00005	2.897×10^{-9}
1	0.187	1.0013	0.1886	1008.8	0.994	1.0015	-0.00020	4.072×10^{-8}
1.5	0.281	1.0028	0.2845	1012.4	0.991	1.0031	-0.00033	1.083×10^{-7}
2	0.376	1.0045	0.3820	1015.9	0.988	1.0047	-0.00025	6.315×10^{-8}
2.5	0.470	1.0060	0.4792	1019.5	0.985	1.0063	-0.00034	1.124×10^{-7}
3	0.565	1.0076	0.5781	1023.2	0.981	1.0079	-0.00031	9.789×10^{-8}
3.5	0.660	1.0091	0.6778	1026.9	0.978	1.0094	-0.00037	1.354×10^{-7}
4	0.756	1.0107	0.7792	1030.7	0.975	1.0110	-0.00031	9.884×10^{-8}
4.5	0.851	1.0122	0.8804	1034.5	0.972	1.0125	-0.00032	1.030×10^{-7}
5	0.947	1.0137	0.9834	1038.4	0.969	1.0140	-0.00032	1.013×10^{-7}
5.5	1.044	1.0152	1.0883	1042.4	0.965	1.0155	-0.00031	9.303×10^{-8}
6	1.140	1.0168	1.1927	1046.3	0.962	1.0169	-0.00015	2.183×10^{-8}
6.5	1.237	1.0183	1.2992	1050.3	0.958	1.0183	-0.00008	6.294×10^{-9}
7	1.334	1.0198	1.4066	1054.4	0.955	1.0197	0.00002	3.152×10^{-10}
7.5	1.432	1.0213	1.5159	1058.6	0.952	1.0211	0.00013	1.689×10^{-8}
8	1.529	1.0227	1.6251	1062.8	0.948	1.0225	0.00019	3.424×10^{-8}
8.5	1.627	1.0242	1.7362	1067.1	0.945	1.0238	0.00036	1.290×10^{-7}
9	1.725	1.0257	1.8481	1071.4	0.941	1.0251	0.00057	3.201×10^{-7}
					δ	0.03%	$\Sigma(n = 18)$	1.486×10^{-6}
	NaBr		$M = 102.894$		$V_{s0} = 23.71$ мл			
0.5	0.049	1.0021	0.0491	1003.0	0.998	1.0021	0.00001	9.000×10^{-11}
1	0.098	1.0060	0.0984	1004.1	0.997	1.0060	0.00003	6.841×10^{-10}
1.5	0.147	1.0099	0.1478	1005.3	0.995	1.0098	0.00005	2.205×10^{-9}
2	0.197	1.0138	0.1983	1006.5	0.993	1.0138	-0.00001	6.537×10^{-11}
2.5	0.247	1.0178	0.2489	1007.7	0.992	1.0177	0.00004	1.815×10^{-9}
3	0.298	1.0218	0.3007	1009.0	0.990	1.0217	0.00002	3.094×10^{-10}
3.5	0.349	1.0258	0.3526	1010.3	0.988	1.0258	0.00000	8.155×10^{-12}
4	0.400	1.0297	0.4046	1011.5	0.986	1.0298	-0.00002	3.462×10^{-10}
4.5	0.452	1.0338	0.4578	1012.8	0.984	1.0338	-0.00001	5.486×10^{-11}
5	0.504	1.0379	0.5111	1014.1	0.982	1.0379	0.00001	8.307×10^{-11}
5.5	0.557	1.0420	0.5656	1015.5	0.980	1.0421	-0.00005	2.558×10^{-9}
6	0.610	1.0462	0.6203	1016.8	0.978	1.0462	0.00000	2.623×10^{-13}
6.5	0.663	1.0503	0.6751	1018.2	0.977	1.0504	-0.00005	2.432×10^{-9}
7	0.717	1.0546	0.7310	1019.6	0.974	1.0546	0.00004	1.284×10^{-9}
7.5	0.772	1.0588	0.7883	1021.1	0.972	1.0589	-0.00006	3.662×10^{-9}
8	0.826	1.0630	0.8446	1022.5	0.970	1.0631	-0.00007	4.679×10^{-9}
8.5	0.882	1.0673	0.9032	1024.0	0.968	1.0674	-0.00013	1.668×10^{-8}

Таблица 2. Продолжение

вес. %, [2]	c , моль/л [2]	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d-d_c$	$(d-d_c)^2$
9	0.937	1.0716	0.9609	1025.5	0.966	1.0717	-0.00010	1.006×10^{-8}
9.5	0.993	1.0760	1.0197	1026.9	0.964	1.0760	-0.00004	1.613×10^{-9}
10	1.050	1.0804	1.0799	1028.5	0.962	1.0804	-0.00006	3.119×10^{-9}
11	1.164	1.0891	1.2008	1031.6	0.957	1.0892	-0.00006	4.164×10^{-9}
12	1.280	1.0981	1.3245	1034.8	0.953	1.0981	0.00001	8.233×10^{-11}
13	1.399	1.1071	1.4525	1038.3	0.948	1.1072	-0.00014	1.850×10^{-8}
14	1.519	1.1164	1.5821	1041.6	0.943	1.1164	0.00000	8.405×10^{-12}
15	1.641	1.1257	1.7151	1045.1	0.938	1.1257	0.00001	1.597×10^{-10}
16	1.765	1.1352	1.8510	1048.7	0.933	1.1350	0.00012	1.432×10^{-8}
17	1.891	1.1447	1.9902	1052.5	0.928	1.1445	0.00022	4.657×10^{-8}
					δ	0.007%	$\Sigma(n=27)$	1.760×10^{-7}
	KBr		$M = 119.002$		$V_{s0} = 33.97$ мл			
0.5	0.042	1.0018	0.0421	1003.2	0.999	1.0018	0.00002	3.364×10^{-10}
1	0.084	1.0054	0.0844	1004.6	0.997	1.0053	0.00004	1.932×10^{-9}
1.5	0.127	1.0090	0.1278	1006.2	0.996	1.0090	-0.00001	1.442×10^{-10}
2	0.170	1.0127	0.1713	1007.6	0.995	1.0126	0.00004	1.376×10^{-9}
2.5	0.214	1.0164	0.2160	1009.2	0.993	1.0164	0.00000	2.196×10^{-11}
3	0.257	1.0200	0.2598	1010.7	0.992	1.0200	-0.00004	1.525×10^{-9}
3.5	0.301	1.0238	0.3047	1012.2	0.990	1.0237	0.00004	1.556×10^{-9}
4	0.345	1.0274	0.3498	1013.8	0.989	1.0274	0.00002	4.189×10^{-10}
4.5	0.390	1.0311	0.3960	1015.5	0.987	1.0312	-0.00008	6.543×10^{-9}
5	0.435	1.0349	0.4424	1017.1	0.986	1.0350	-0.00007	5.548×10^{-9}
5.5	0.480	1.0387	0.4890	1018.7	0.984	1.0388	-0.00006	3.960×10^{-9}
6	0.526	1.0425	0.5368	1020.5	0.983	1.0427	-0.00013	1.788×10^{-8}
6.5	0.572	1.0464	0.5847	1022.1	0.981	1.0465	-0.00009	9.005×10^{-9}
7	0.618	1.0503	0.6327	1023.8	0.980	1.0504	-0.00005	2.525×10^{-9}
7.5	0.664	1.0542	0.6809	1025.4	0.978	1.0542	0.00000	1.282×10^{-13}
8	0.711	1.0581	0.7304	1027.2	0.976	1.0581	-0.00003	9.803×10^{-10}
8.5	0.759	1.0620	0.7811	1029.2	0.975	1.0621	-0.00015	2.123×10^{-8}
9	0.806	1.0660	0.8309	1030.9	0.973	1.0660	-0.00006	3.512×10^{-9}
9.5	0.854	1.0700	0.8819	1032.7	0.971	1.0700	-0.00005	3.011×10^{-9}
10	0.902	1.0740	0.9331	1034.5	0.970	1.0740	-0.00004	1.923×10^{-9}
11	1.000	1.0820	1.0384	1038.4	0.966	1.0821	-0.00007	5.209×10^{-9}
12	1.099	1.0902	1.1454	1042.3	0.963	1.0903	-0.00005	2.804×10^{-9}
13	1.200	1.0985	1.2556	1046.3	0.959	1.0986	-0.00007	5.427×10^{-9}
14	1.302	1.1070	1.3676	1050.4	0.956	1.1069	0.00007	4.683×10^{-9}
15	1.406	1.1155	1.4829	1054.7	0.952	1.1154	0.00007	4.289×10^{-9}
16	1.511	1.1242	1.6000	1058.9	0.948	1.1239	0.00023	5.407×10^{-8}
					δ	0.008%	$\Sigma(n=26)$	1.599×10^{-7}

Таблица 2. Окончание

вес. %, [2]	c , моль/л [2]	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d-d_c$	$(d-d_c)^2$
	КІ		$M = 166.003$		$V_{s0} = 44.83$ мл			
0.5	0.030	1.0018	0.0301	1003.2	0.999	1.0018	1.0018	1.0018
1	0.061	1.0055	0.0613	1004.7	0.998	1.0056	1.0056	1.0056
1.5	0.091	1.0092	0.0915	1006.0	0.997	1.0092	1.0092	1.0092
2	0.122	1.0130	0.1229	1007.3	0.996	1.0130	1.0130	1.0130
2.5	0.153	1.0167	0.1543	1008.8	0.995	1.0167	1.0167	1.0167
3	0.184	1.0205	0.1859	1010.2	0.993	1.0205	1.0205	1.0205
3.5	0.216	1.0243	0.2185	1011.7	0.992	1.0243	1.0243	1.0243
4	0.248	1.0280	0.2513	1013.3	0.991	1.0282	1.0282	1.0282
4.5	0.280	1.0319	0.2841	1014.8	0.990	1.0320	1.0320	1.0320
5	0.312	1.0358	0.3171	1016.2	0.989	1.0359	1.0359	1.0359
5.5	0.344	1.0397	0.3501	1017.7	0.988	1.0397	1.0397	1.0397
6	0.377	1.0436	0.3843	1019.3	0.987	1.0437	1.0437	1.0437
6.5	0.410	1.0476	0.4186	1020.9	0.986	1.0476	1.0476	1.0476
7	0.443	1.0516	0.4529	1022.4	0.984	1.0516	1.0516	1.0516
7.5	0.477	1.0556	0.4885	1024.2	0.983	1.0557	1.0557	1.0557
8	0.511	1.0596	0.5242	1025.9	0.982	1.0598	1.0598	1.0598
8.5	0.545	1.0637	0.5600	1027.5	0.981	1.0638	1.0638	1.0638
9	0.579	1.0678	0.5959	1029.2	0.980	1.0679	1.0679	1.0679
9.5	0.613	1.0720	0.6318	1030.7	0.978	1.0719	1.0719	1.0719
10	0.648	1.0761	0.6691	1032.5	0.977	1.0761	1.0761	1.0761
11	0.719	1.0844	0.7450	1036.2	0.974	1.0846	1.0846	1.0846
12	0.790	1.0930	0.8213	1039.6	0.972	1.0930	1.0930	1.0930
13	0.863	1.1016	0.9005	1043.5	0.969	1.1016	1.1016	1.1016
14	0.936	1.1104	0.9801	1047.1	0.967	1.1102	1.1102	1.1102
15	1.011	1.1193	1.0626	1051.0	0.964	1.1191	1.1191	1.1191
					δ	0.009%	$\Sigma(n = 25)$	2.126×10^{-07}

Таблица 3. Сравнение величин V_{s0} мл для различных электролитов

		NO_3^-	Cl^-	$\Delta(\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-)$	Br^-	$\Delta(\text{Br}^- - \text{Cl}^-)$	I^-	$\Delta(\text{I}^- - \text{Cl}^-)$
Радиусы ионов, нм [2]		—	0.181	—	0.196	0.015	0.220	0.039
Na^+	0.098	28.87	17.42	11.45	23.71	6.29	—	—
K^+	0.133	38.94	27.46	11.48	33.97	6.51	44.83	17.37
$\Delta(\text{K}^+ - \text{Na}^+)$		10.07	10.04	—	10.26	—	—	—
NH_4^+	0.143	—	34.16	—	—	—	—	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании литературных данных определены молярные объемы V_{s0} для 4 электролитов NH_4Cl , NaBr , KBr и KI , и оценены погрешности этих ве-

личин. Проведено сравнение полученных величин V_{s0} и найденных ранее [1] аналогичных величин для различных катионов и анионов. Показано, что различие величин $\Delta(\text{K}^+ - \text{Na}^+)$ и $\Delta(\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-)$

порядка 0.1%, а для бромидов несколько больше. Также показано, что отсутствует корреляция между V_{s0} и значениями ионных радиусов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>a</i>	термодинамическая активность
<i>b</i>	коэффициент в уравнении (5)
<i>c</i>	молярная концентрация, моль/л
<i>d</i>	плотность органической фазы, г/см ³
<i>M</i>	молярная масса
<i>m</i>	молярная концентрация, моль/кг
<i>n</i>	число экспериментальных точек
<i>V</i>	объем раствора, мл
δ	среднее квадратичное относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных
Σ	показатель суммы при расчетах

ИНДЕКСЫ

0	нулевое значение параметра
c	расчетные значения
k	показатель степени в уравнении (5)
s	соль (электролит)
w	вода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И., Сажнов В.К., Уфимцев В.П., Брошевицкий В.С., Лаптев Г.А., Основин В.И., Захаркин Б.С., Смелов В.С., Никипелов Б.В. Переработка отработавшего ядерного топлива на комплексе РТ-1 // Вопросы радиационной безопасности. 1997. № 2. С. 3.
2. Davis W., Bruin H.J. New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1069.
3. Davis W., Lawson P.S., deBruin H.J., Mrochek J. Activities of three components in the system water – nitric acid – uranyl nitrate hexahydrate at 25° // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1904.
4. Yang-XinYu Yu, Qing-Yin Zhang, Guang-Hua Gao. Thermodynamics of the system $\text{HNO}_3\text{--UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ at 298.15 K // J. Radioanal. Nuclear Chem. 2000. V. 245. № 3. P. 581.
5. Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Гладиллов Д.Ю. Моделирование активностей нитрата уранила и азотной кислоты в смешанных растворах // Радиохимия. 2018. Т. 60. С. 459.
6. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э. Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1953.
7. Здановский А.Б. Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов // Труды соляной лаборатории АН СССР. Вып. 6. М.: АН СССР, 1936.
8. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. 1. Растворы двух солей с общим ионом // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 304.
9. Кулов Н.Н., Очкин А.В. Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 714.
10. Очкин А.В., Кулов Н.Н. Расчет плотности морской воды // Теорет. основы хим. технологии. 2022. Т. 55. В печати.
11. CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. Ed. D.R. Lide. 2005.
12. Вознесенская И.Е., Микулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25°С / В кн. "Вопросы физической химии растворов электролитов". Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 361.