

УДК 544.35.032.72

МЕТОД РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2020 г. Н. Н. Кулов^а, *, А. В. Очкин^б, **

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: kulovnn@mail.ru

**e-mail: ochkinav@muctr.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Предложен метод расчета плотности растворов сильных электролитов с использованием произведения кажущегося мольного объема электролита на его моляльность. Метод может быть использован для расчета плотности смешанных растворов электролитов, например, при определении активности по уравнению Гиббса–Дюгема. По литературным данным о плотностях растворов при 20°C рассчитаны кажущиеся мольные объемы NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃ и SrCl₂ и показана высокая точность расчетов.

Ключевые слова: смешанные растворы электролитов, плотность растворов, кажущийся мольный объем, уравнение для расчета плотности

DOI: 10.31857/S0040357120060068

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. Описание этой системы дано в работе [1], где приведены плотности смешанных растворов. Моделирование этой системы рассматривается в [2–4] с использованием рассчитанной плотности растворов. Однако необходимо принимать во внимание, что в водной фазе помимо нитрата уранила и азотной кислоты присутствуют продукты деления, а также продукт коррозии – трехвалентное железо. При расчете плотностей смешанных растворов концентрации указанных выше продуктов не учитывали, поскольку методика учета сопутствующих веществ при малой их концентрации пока еще не разработана в должной мере.

Для описания равновесия в растворах обычно применяют уравнение Гиббса–Дюгема в общем виде

$$\sum n_i d \ln a_i = 0. \quad (1)$$

Уравнение (1) с использованием моляльных концентраций принимает вид

$$\left(10^3/M_1\right) d \ln a_w + \sum m_i d \ln a_i = 0. \quad (2)$$

При расчете моляльной концентрации m_i по молярным концентрациям c_i обычно применяется уравнение

$$m_i = c_i / [d - 0.001 \sum (c_j M_j)]. \quad (3)$$

Таким образом, для расчета равновесия с использованием уравнения Гиббса–Дюгема необходимо знать плотности смешанных растворов.

Целью настоящей работы является создание методики расчета плотностей растворов на примере хлоридов и нитратов натрия, калия и стронция, для которых предполагается их полная диссоциация. Поскольку плотности водных растворов при малых концентрациях солей мало отличаются от плотности воды, то, прежде всего, необходимо выбрать базу данных, которую можно использовать в качестве основы для определения первоначальной закономерности. Так как можно было ожидать, что плотности растворов будут зависеть от активности воды, то необходимо было рассмотреть такую зависимость.

Следует также отметить, что определение плотностей растворов важно и для практики. Так, например, по плотности растворов часто определяют концентрации компонентов. Наиболее известны работы Д.И. Менделеева, изучавшего систему вода–этиловый спирт, которая в дальнейшем была использована при создании казенного винокурения в России [5]. Позднее Академия наук СССР выпустила сборник работ Д.И. Менде-

леева по растворам [6]. В частности, в этой работе было предложено использовать для определения плотности растворов солей уравнение

$$d = d_0 + m/(A + Bm). \quad (4)$$

Для растворов нитрата натрия, плотности которых приведены в табл. 1, нами была предпринята попытка проверить это уравнение. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных величин плотности от расчетных оказалось порядка 1%.

По плотности также определяют составы солевых растворов. А.Б. Здановским с сотрудниками был выпущен справочник [7], а также работа [8], содержащая закономерность, известную в литературе как правило Здановского

$$m_1/m_1^* + m_2/m_2^* = 1. \quad (5)$$

Для вычисления коэффициентов активности в этих растворах были использованы уравнения Микулина [9]

$$\gamma_1 = v_1 \gamma_1^* m_1^* / (v_1 m_1 + v_2 m_2), \quad (6a)$$

$$\gamma_2 = v_2 \gamma_2^* m_2^* / (v_1 m_1 + v_2 m_2). \quad (6b)$$

Уравнения Микулина были обобщены на системы с большим числом компонентов [10, 11]. Во всех этих случаях для расчета моляльных концентраций необходимо определение плотностей смешанных растворов.

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретические основы методики определения плотности смешанных растворов сформулированы в работе [12]. В основе лежит представление об аддитивности молярных объемов воды и электролита в соответствии с уравнением

$$V = \varphi_0 N_0 + \varphi_i N_i. \quad (7)$$

Теория Дебая–Хюккеля дает значение $\varphi_0 = 18.03$ мл при 25°C . Для солей в соответствии с теорией Дебая–Хюккеля используют уравнение

$$\varphi = \varphi^0 + k c_i^{0.5}. \quad (8)$$

Значение параметра k рассчитывается в теории Дебая–Хюккеля. Однако в случае расчетов при больших концентрациях этот параметр заменяется эмпирическим коэффициентом. В наших расчетах этот коэффициент использован не будет.

В качестве основной базы в нашей работе были взяты данные по плотностям водных растворов справочника [13], где приведены плотности растворов пяти солей при 20°C при плотности воды, равной 0.9982 г/см³. Результаты расчета представлены в табл. 1. Значения активности воды a_w при 25°C были взяты из [14].

В основе метода расчета плотности лежит уравнение (7), расчет по которому включает несколько операций. Сначала рассчитывают объем раствора, включающего 1000 г воды и соответствующую моляльную концентрацию соли

$$V = (1000 + mM)/d. \quad (9)$$

Рассчитывается кажущийся объем соли V_s

$$V_s = (V - V_0)/m. \quad (10)$$

Вычисляется среднее значение V_{s0} по уравнению

$$V_{s0} = V_s a_w. \quad (11)$$

Далее рассчитывается значение плотности d_c по уравнению

$$d_c = (1000 + mM)/[1001.8 + (V_{s0}/a_w)m]. \quad (12)$$

Рассчитанные величины d_c приведены в табл. 1. Там же проведена оптимизация значений V_{s0} по минимуму суммы квадратичных отклонений $d - d_c$. Данные табл. 1 свидетельствуют, что значения V_{s0} остаются постоянными примерно до концентраций 20 мас. %, а отклонения расчетных значений плотностей от экспериментальных невелики и среднее отклонение близко к 0.05%. Это позволяет сделать два вывода. Прежде всего, это свидетельствует о принципиальной применимости данной методики для расчета плотностей растворов и дает хорошие результаты для растворов хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов. Линейная зависимость плотности раствора от моляльной концентрации в соответствии с уравнением (12) позволяет рассчитывать плотности смешанных растворов при различных разбавлениях. В частности, данная процедура может быть применена для расчета плотности смешанных растворов с использованием уравнения Гиббса–Дюгема в виде (2).

В этом случае уравнение (12) следует заменить обобщенным уравнением

$$d_c = (1000 + \sum m_i M_i) / [1001.8 + \sum (V_{s0i}/a_w) + m_i]. \quad (12a)$$

Для расчета активности воды может быть с успехом использовано уравнение

$$a_w = 1 - b_1 m^k + b_2 m^n. \quad (13)$$

Значения коэффициентов b_1 , b_2 , k , n приведены в табл. 2.

Представляло интерес также сравнение величин V_{s0} со значениями φ^0 из работы [12]. Как следует из величин отношений V_{s0}/φ^0 , приведенных в табл. 3, различие между этими величинами составляет не более 5–10%.

Вместе с тем необходимо отметить, что разработанная методика расчета плотности растворов не подходит в случаях, когда в растворе наблюда-

Таблица 1. Расчет плотностей водных растворов при 20°C

Мас. %	моль/л	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d - d_c$	$(d - d_c)^2$
	NaNO ₃		$M = 85.01$		$V_{s0} = 28.87$ мл			
0	0	0.9982	0.0000	1001.8	1.000	0.9982		
0.5	0.059	1.0016	0.0592	1003.4	0.998	1.0015	7.56E-05	5.71E-09
1	0.118	1.0049	0.1186	1005.2	0.996	1.0048	6.09E-05	3.70E-09
2	0.238	1.0117	0.2401	1008.6	0.992	1.0115	1.40E-04	1.954E-08
3	0.359	1.0184	0.3634	1012.3	0.989	1.0183	8.87E-05	7.870E-09
4	0.482	1.0253	0.4897	1016.0	0.985	1.0251	1.56E-04	2.434E-08
5	0.607	1.0321	0.6190	1019.8	0.981	1.0320	1.40E-04	1.949E-08
6	0.733	1.0390	0.7505	1023.8	0.977	1.0389	9.65E-05	9.313E-09
7	0.861	1.0460	0.8851	1027.9	0.973	1.0459	7.45E-05	5.555E-09
8	0.991	1.0531	1.0229	1032.1	0.969	1.0530	7.59E-05	5.754E-09
9	1.123	1.0603	1.1639	1036.5	0.965	1.0602	1.03E-04	1.058E-08
10	1.256	1.0674	1.3075	1041.0	0.961	1.0674	2.08E-06	4.342E-12
12	1.527	1.0819	1.6038	1050.3	0.952	1.0820	-5.52E-05	3.052E-09
14	1.806	1.0968	1.9146	1060.1	0.944	1.0968	-5.80E-06	3.367E-11
16	2.093	1.1119	2.2410	1070.7	0.935	1.1119	-2.74E-05	7.506E-10
18	2.387	1.1272	2.5826	1082.0	0.926	1.1272	-4.75E-05	2.252E-09
20	2.689	1.1428	2.9412	1093.8	0.917	1.1427	1.19E-04	1.419E-08
22	2.999	1.1588	3.3180	1106.4	0.908	1.1590	-1.54E-04	2.383E-08
24	3.317	1.1750	3.7144	1119.8	0.899	1.1750	2.42E-05	5.867E-10
					δ	0.01%	$\Sigma(n = 18)$	1.6E-07
	NaCl		$M = 58.45$		$V_{s0} = 17.42$ мл			
0.5	0.086	1.0017	0.0863	1003.3	0.997	1.0017	-3.67E-05	1.34E-09
1	0.172	1.0053	0.1728	1004.8	0.994	1.0052	3.89E-05	1.52E-09
2	0.346	1.0125	0.3487	1007.8	0.988	1.0123	1.36E-04	1.86E-08
3	0.523	1.0196	0.5288	1011.1	0.982	1.0195	4.81E-05	2.32E-09
4	0.703	1.0267	0.7132	1014.6	0.976	1.0268	-2.05E-05	4.22E-10
5	0.885	1.0340	0.9009	1018.0	0.969	1.0341	-2.35E-05	5.52E-10
6	1.069	1.0412	1.0922	1021.7	0.963	1.0414	-1.63E-04	2.67E-08
7	1.256	1.0485	1.2881	1025.5	0.956	1.0488	-2.71E-04	7.32E-08
8	1.445	1.0559	1.4875	1029.4	0.949	1.0562	-2.97E-04	8.84E-08
9	1.637	1.0633	1.6918	1033.5	0.941	1.0637	-3.84E-04	1.47E-07
10	1.832	1.0707	1.9012	1037.8	0.933	1.0712	-5.24E-04	2.74E-07
12	2.229	1.0856	2.3332	1046.7	0.917	1.0863	-6.39E-04	4.09E-07
14	2.637	1.1008	2.7855	1056.3	0.900	1.1014	-6.10E-04	3.72E-07
16	3.056	1.1162	3.2595	1066.6	0.881	1.1165	-3.38E-04	1.14E-07
18	3.486	1.1319	3.7561	1077.5	0.860	1.1314	4.10E-04	1.68E-07
					δ	0.035%	$\Sigma(n = 15)$	1.70E-06

Таблица 1. Продолжение

	KNO ₃		M = 101.1		V _{so} = 38.94 мл			
0.5	0.050	1.0013	0.0502	1003.8	0.998	1.0013	-1.559E-05	2.429E-10
1	0.099	1.0044	0.0996	1005.7	0.996	1.0043	4.143E-05	1.716E-09
2	0.200	1.0107	0.2019	1009.6	0.993	1.0106	8.748E-05	7.653E-09
3	0.302	1.0171	0.3061	1013.7	0.990	1.0169	1.955E-04	3.823E-08
4	0.405	1.0235	0.4122	1017.8	0.987	1.0232	2.636E-04	6.946E-08
5	0.509	1.0298	0.5202	1022.1	0.984	1.0296	2.906E-04	8.444E-08
6	0.615	1.0363	0.6313	1026.5	0.982	1.0360	3.163E-04	1.000E-07
7	0.722	1.0428	0.7445	1031.1	0.979	1.0425	3.007E-04	9.039E-08
8	0.83	1.0494	0.8597	1035.7	0.976	1.0491	3.481E-04	1.211E-07
9	0.940	1.0560	0.9782	1040.6	0.974	1.0557	2.909E-04	8.464E-08
10	1.051	1.0627	1.0989	1045.6	0.971	1.0624	2.986E-04	8.913E-08
12	1.277	1.0762	1.3484	1055.9	0.966	1.0759	2.362E-04	5.581E-08
14	1.509	1.0898	1.6100	1066.9	0.961	1.0897	1.032E-04	1.066E-08
16	1.747	1.1038	1.8842	1078.5	0.956	1.1038	1.672E-05	2.795E-10
18	1.991	1.1181	2.1717	1090.8	0.951	1.1181	-1.053E-05	1.108E-10
20	2.241	1.1326	2.4735	1103.8	0.945	1.1326	-7.668E-05	5.879E-09
22	2.497	1.1472	2.7906	1117.6	0.940	1.1474	-1.691E-04	2.861E-08
24	2.759	1.1623	3.1233	1132.0	0.934	1.1623	-4.227E-05	1.787E-09
					δ	0.022%	Σ(n = 18)	7.902E-07
	KCl		M = 74.55		V _{so} = 27.46 мл			
0.5	0.067	1.0014	0.0672	1003.6	0.998	1.0014	3.72E-05	1.383E-09
1	0.135	1.0046	0.1357	1005.5	0.995	1.0045	3.89E-05	1.516E-09
2	0.271	1.0110	0.2735	1009.3	0.991	1.0109	6.76E-05	4.570E-09
3	0.409	1.0174	0.4144	1013.3	0.987	1.0173	3.60E-05	1.299E-09
4	0.549	1.0239	0.5585	1017.4	0.982	1.0238	4.78E-05	2.286E-09
5	0.691	1.0303	0.7059	1021.6	0.977	1.0303	3.39E-06	1.146E-11
6	0.835	1.0368	0.8568	1026.1	0.973	1.0369	-9.53E-05	9.085E-09
7	0.98	1.0434	1.0099	1030.5	0.968	1.0435	-9.45E-05	8.931E-09
8	1.127	1.0500	1.1667	1035.2	0.963	1.0501	-1.42E-04	2.015E-08
9	1.276	1.0566	1.3271	1040.1	0.958	1.0568	-2.35E-04	5.512E-08
10	1.426	1.0633	1.4901	1045.0	0.953	1.0635	-2.16E-04	4.686E-08
12	1.733	1.0768	1.8289	1055.3	0.942	1.0770	-2.27E-04	5.168E-08
14	2.048	1.0904	2.1839	1066.4	0.931	1.0906	-1.32E-04	1.743E-08
16	2.37	1.1043	2.5549	1078.0	0.918	1.1041	1.66E-04	2.772E-08
18	2.701	1.1184	2.9454	1090.5	0.906	1.1177	6.37E-04	4.060E-07
					δ	0.022%	Σ(n = 14)	6.54E-07

Таблица 1. Окончание

	SrCl ₂		M = 158.54		V _{s0} = 22.11 мл			
0.5	0.032	1.0026	0.0321	1002.5	0.996	1.0026	0.00002	6.00E-10
1	0.064	1.0071	0.0642	1003.1	0.994	1.0069	0.00016	2.44E-08
2	0.128	1.0161	0.1285	1004.2	0.991	1.0156	0.00043	1.84E-07
3	0.194	1.0252	0.1951	1005.6	0.988	1.0246	0.00054	2.91E-07
4	0.261	1.0343	0.2629	1007.1	0.985	1.0337	0.00062	3.87E-07
5	0.329	1.0437	0.3318	1008.5	0.982	1.0429	0.00078	6.14E-07
6	0.399	1.0532	0.4031	1010.2	0.979	1.0524	0.00078	6.04E-07
7	0.469	1.0628	0.4745	1011.7	0.976	1.0619	0.00089	7.91E-07
8	0.541	1.0726	0.5482	1013.4	0.972	1.0716	0.00094	8.84E-07
9	0.614	1.0824	0.6233	1015.1	0.968	1.0815	0.00097	9.39E-07
10	0.689	1.0924	0.7008	1017.1	0.965	1.0916	0.00083	6.89E-07
12	0.842	1.1129	0.8597	1021.0	0.956	1.1122	0.00071	5.06E-07
14	1.002	1.1342	1.0274	1025.3	0.946	1.1336	0.00053	2.82E-07
16	1.167	1.1558	1.2021	1030.1	0.935	1.1556	0.00017	2.78E-08
18	1.338	1.1780	1.3853	1035.4	0.922	1.1784	-0.00039	1.54E-07
20	1.515	1.2007	1.5772	1041.1	0.908	1.2017	-0.00098	9.66E-07
22	1.699	1.2240	1.7797	1047.5	0.891	1.2258	-0.00182	3.30E-06
24	1.889	1.2479	1.9916	1054.3	0.872	1.2504	-0.00240	5.78E-06
26	2.087	1.2727	2.2159	1061.8	0.850	1.2755	-0.00280	7.84E-06
28	2.293	1.2983	2.4531	1069.8	0.825	1.3011	-0.00281	7.87E-06
					δ	0.082%	Σ(n = 17)	1.065E-05

Таблица 2. Коэффициенты в уравнении (13)

Раствор	b ₁	k	b ₂	n
NaNO ₃	0.0319	1	0.0013	2
NaCl	0.033	1	-0.00098	2.1
KNO ₃	0.0235	0.79	-0.00305	0.85
KCl	0.0289	0.93	-0.00289	1.56
SrCl ₂	0.0313	0.629	-0.0209	1.945

Таблица 3. Сравнение величин V_{s0} со значениями φ⁰ [12]

Значения, мл	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃
V _{s0}	17.42	28.87	27.46	38.94
φ ⁰	15.82	26.87	26.09	37.07
V _{s0} /φ ⁰	1.101	1.074	1.053	1.050

ются взаимодействия с образованием новых соединений, как, например, в случае карбонатных растворов, где имеется взаимодействие с образованием анионов CO₃²⁻ и HCO₃⁻.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод расчета плотности растворов сильных электролитов с использованием произведения кажущегося мольного объема электролита на его моляльность. Метод может быть использован для расчета плотности смешанных растворов электролитов, например, при определении активности по уравнению Гиббса–Дюгема. При этом условием применения метода является полная диссоциация электролита. По литературным данным о плотностях растворов при 20°C с высокой точностью рассчитаны кажущиеся мольные объемы NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃ и SrCl₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00475).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B	эмпирические коэффициенты в уравнении
a	термодинамическая активность
$b_1, b_2,$ k, n	коэффициенты в уравнении (13)
c	молярная концентрация, моль/л
d	плотность смешанного раствора, г/см ³
k	параметр, который рассчитывается в теории Дебая–Хюккеля
M	молярная масса
m	моляльная концентрация
N	число молей в уравнении
n	число молей компонента или число опытов
s	среднее квадратичное относительное отклонение экспериментальных данных
V	объем раствора, мл
x	молярная доля
y	молярный коэффициент активности
γ	моляльный коэффициент активности
δ	среднее квадратичное относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных, %
ν	стехиометрический коэффициент
Σ	сумма квадратов отклонений экспериментальных данных от расчетных
φ	кажущийся молярный объем, мл

ИНДЕКСЫ

нижние

0	нулевое значение параметра
1, 2	число компонентов в уравнении
c	расчетные значения
i, j, k	названия компонентов при их перечислении в формулах
s	соль (электролит)

верхние

0	значение параметра при бесконечном разведении
k, n	показатели степени в уравнении (13)
*	значения моляльности m и моляльного коэффициента активности γ в изопиестическом растворе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis W., Lawson P.S., DeBruin H.J., Mrochek J.* Activities of the three components in the system water-nitric acid-uranyl nitrate hexahydrate at 25° // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 1904.
2. *Ochkin A., Gladilov D., Nekhaevskiy S., Merkushevskiy A.* Activity coefficients of nitrate uranyl and nitric acid in mixtures // *Procedia Chem.* 2016. V. 21. P. 87.
3. *Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Тюпина Е.А.* Расчет активности уранилнитрата и азотной кислоты в системе $H_2O-HNO_3-UO_2(NO_3)_2$ -ТБФ-разбавитель с использованием правила Здановского // *Радиохимия.* 2016. Т. 58. С. 242.
4. *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.
5. *Менделеев Д.И.* Винокурение // *Энциклопедический словарь.* Т. 11. СПб.: Брокгауз Ф.А. и Ефрон И.А., 1902. С. 466.
6. *Менделеев Д.И.* Растворы. М.: АН СССР, 1959.
7. *Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э.* Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1953.
8. *Здановский А.Б.* Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов // *Труды соляной лаборатории АН СССР.* Вып. 6. М.: АН СССР, 1936.
9. *Микулин Г.И., Вознесенская И.Е.* Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. I. Растворы двух солей с общим ионом // *Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 304.*
10. *Микулин Г.И., Вознесенская И.Е.* Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. II. Растворы трех солей с общим ионом // *Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 330.*
11. *Микулин Г.И., Вознесенская И.Е.* Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. III. Четверные водные взаимные системы // *Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 346.*
12. *Микулин Г.И.* О некоторых методах расчетного определения плотности и теплоемкости смешанных растворов электролитов // *Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 401.*
13. *Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R.* Boca Raton, Fla.: CRC, 2005.
14. *Вознесенская И.Е., Микулин Г.И.* Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25°C // *Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 361.*