

УДК 544.35.032.72

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2023 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 06.09.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Предложено уравнение для расчета плотности многокомпонентных водных растворов электролитов и проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Установлено, что основной вклад в плотности растворов дают шесть солей: хлориды натрия, магния, кальция и калия, сульфат и бикарбонат натрия. Определены молярные объемы хлоридов магния и кальция, а также сульфата и бикарбоната натрия. На основании этих данных по молярным объемам и найденным ранее значений для хлоридов натрия и калия проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Полученное значение 1023.7 кг/м³ практически совпадает с имеющимся в литературе значением 1023.6 кг/м³, которая приводится для 25°C. Применяемая методика может быть использована для расчета плотности технологических растворов с различным солевым составом.

Ключевые слова: морская вода, солевой состав, кажущийся молярный объем, уравнение для расчета плотности, плотность растворов при 20°C

DOI: 10.31857/S0040357123030132, **EDN:** RPLEWY

ВВЕДЕНИЕ

Расчет равновесия в водных растворах обычно проводится с помощью термодинамических активностей. Во многих случаях технологические растворы представляют собой смесь электролитов. Поэтому актуальной задачей является разработка методов расчета свойств смешанных электролитов, применяемых в технологии.

Как правило, при расчете активности электролитов применяют молярные концентрации, для вычисления которых необходимо использовать данные о плотностях растворов. Для расчета плотностей смешанных растворов полезно использовать молярные объемы электролитов. Ранее в [1] было показано, что молярные объемы некоторых солей натрия, калия, в также хлорида стронция остаются постоянными до достаточно высоких концентраций. Это позволяет применять предлагаемый метод для расчета плотностей растворов. В данной работе в качестве примера предпринята попытка применить рассматриваемый метод для расчета плотности морской воды при 20°C на основании справочника [2] и сравнить полученное значение с литературными данными [3, 4]. Выбор системы связан с тем, что концентрация хлоридов в морской воде не велика, а влияние примесей карбонатов, сульфатов и бромидов

на плотность может быть учтена. Таким образом данный метод будет проверен с точки зрения допустимых концентраций в растворе, при которых молярные объемы остаются постоянными.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

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

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

где m – молярная концентрация раствора, M – молярная масса растворенного вещества, d – плотность раствора в г/см³.

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

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

Более сложной задачей является определение плотности морской воды. Так как в этом случае в

Таблица 1. Морская вода (средний состав)

	Компонент	Ионная масса	Концентрация			
			г/кг [3]	моль/кг [3]	моль/кг [4]	г/кг
1	Cl ⁻	35.453	19.16	0.540	0.546	19.36
2	Na ⁺	22.99	10.68	0.465	0.469	10.79
3	Mg ²⁺	24.312	1.28	0.0526	0.0528	1.28
4	SO ₄ ²⁻	96.08	2.68	0.0278	0.0282	2.71
5	Ca ²⁺	40.08	0.41	0.0102	0.0103	0.41
6	K ⁺	39.10	0.395	0.0101	0.0102	0.40
7	C (inor)	–	0.0276	0.0023	0.00206	0.13
8	Br ⁻	79.91	0.0663	0.00083	0.000844	0.13
	Σ		34.7			35.14

Таблица 2. Состав солей морской воды

№	Соль	Молярная масса	Концентрация, моль/кг	Na ⁺	Cl ⁻
1	NaCl	58.45	0.4105	0.4105	0.4105
2	MgCl ₂	95.211	0.0528	–	0.1056
3	CaCl ₂	110.99	0.0103	–	0.0206
4	KCl	74.55	0.009356	–	0.009356
5	KBr	119.01	0.000844	–	–
6	Na ₂ SO ₄	142.04	0.0282	0.0564	–
7	NaHCO ₃	84.01	0.0021	0.0021	–
8	Σ		0.5140	0.4690	0.546

растворе будет смесь солей, то уравнение необходимо модифицировать к виду

$$d_c = (1000 + \sum m_i M_i) / [1001.8 + \sum (V_{s0i} / a_w) m_i]. \quad (5)$$

МОРСКАЯ ВОДА

Очевидно, что состав морской воды в разных морях отличается, поэтому приводимые в разных руководствах составы морской воды могут заметно различаться. В целом была принята соленость в 35 г/л с небольшим различием содержания солей, как это следует из [3, 4]. Ионный состав морской воды представлен в табл. 1.

Однако для проведения расчетов необходимо было определение условного состава солей. Результаты расчета представлены в табл. 2, при этом были использованы концентрации ионов из [4]. Следует отметить, что расчетная суммарная концентрация натрия в пределах погрешности вычислений совпала с экспериментальной.

Следующей задачей был расчет плотности растворов при 20°C, как в [2] с использованием раз-

мерности г/см³ или кг/л, тогда как в системе СИ плотность раствора определяется как кг/м³. Различие в 10³ раз будет учтено позднее. Так как для NaCl и KCl расчет плотности растворов был выполнен по процедуре, приведенной в [1], то таблицы плотностей растворов будут включать только растворы MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄ и NaHCO₃, а различием плотности растворов KBr и KCl пренебрегаем из-за малой концентрации бромида. Кроме того можно считать, что для морской воды $a_w = 1$.

Расчет плотности морской воды проведен по уравнению (5) для $a_w = 1$, а основная величина 1.0237 и промежуточные результаты расчета представлены в табл. 4. В отличие от двух табл. 1 и 2 здесь также представлена вода. В четвертом столбце табл. 4 представлен состав числителя в уравнении (5). В пятом столбце представлены молярные объемы солей V_{0s} , приведенные в табл. 3 или ранее в [1]. В шестом столбце представлены величины, входящие в знаменатель уравнения (5). Здесь 1000 г воды соответствует объем 1001.8 мл, а суммарный объем равен 1011.1 мл. В седьмом

Таблица 3. Расчет плотностей водных растворов при 20°C

вес. % [2]	моль/л [2]	d , г/см ³	m , моль/кг	V , мл	a_w	d_c , г/см ³	$d - d_c$	$(d - d_c)^2$
	MgCl ₂		$M = 95.211$		$V_{s0} = 19.87$ мл			
0	0	0.9982	0.0000	1001.8	1.000	0.9982		
0.5	0.053	1.0023	0.0592	1002.8	0.996	1.00219	9.90×10^{-5}	9.797×10^{-9}
1	0.106	1.0064	0.1186	1003.7	0.993	1.00618	2.08×10^{-4}	4.328×10^{-8}
2	0.213	1.0146	0.2401	1005.7	0.988	1.01420	3.69×10^{-4}	1.364×10^{-7}
3	0.322	1.0229	0.3634	1007.9	0.983	1.02235	5.07×10^{-4}	2.566×10^{-7}
4	0.433	1.0310	0.4897	1010.3	0.977	1.03062	4.17×10^{-4}	1.741×10^{-7}
5	0.546	1.0394	0.6190	1012.7	0.970	1.03901	4.13×10^{-4}	1.709×10^{-7}
6	0.66	1.0477	0.7505	1015.4	0.964	1.04744	2.67×10^{-4}	7.124×10^{-8}
7	0.776	1.0561	0.8851	1018.1	0.956	1.05598	1.15×10^{-4}	1.318×10^{-8}
8	0.894	1.0646	1.0229	1021.0	0.948	1.06461	-3.38×10^{-5}	1.146×10^{-9}
9	1.014	1.0731	1.1639	1024.0	0.939	1.07334	-2.75×10^{-4}	7.581×10^{-8}
10	1.136	1.0815	1.3075	1027.3	0.929	1.08215	-5.99×10^{-4}	3.590×10^{-7}
12	1.385	1.0988	1.6038	1034.2	0.906	1.09985	-1.03×10^{-3}	1.067×10^{-6}
14	1.641	1.1164	1.9146	1041.5	0.880	1.11757	-1.18×10^{-3}	1.394×10^{-6}
16	1.906	1.1342	2.2410	1049.7	0.848	1.13524	-1.08×10^{-3}	1.170×10^{-6}
18	2.178	1.1522	2.5826	1058.4	0.812	1.15237	-1.48×10^{-4}	2.203×10^{-8}
20	2.459	1.1707	2.9412	1067.7	0.769	1.16861	2.08×10^{-3}	4.333×10^{-6}
					δ	0.08%	$\Sigma(n = 16)$	9.298×10^{-6}
	CaCl ₂		$M = 110.99$		$V_{s0} = 22.43$ мл			
0.5	0.045	1.0023	0.0451	1002.7	0.995	1.00218	1.08×10^{-4}	1.164×10^{-8}
1	0.091	1.0065	0.0913	1003.6	0.992	1.00626	2.37×10^{-4}	5.637×10^{-8}
2	0.183	1.0148	0.1840	1005.6	0.987	1.01436	4.13×10^{-4}	1.705×10^{-7}
3	0.277	1.0232	0.2791	1007.6	0.983	1.02262	5.32×10^{-4}	2.833×10^{-7}
4	0.372	1.0315	0.3757	1009.8	0.978	1.03096	5.84×10^{-4}	3.406×10^{-7}
5	0.469	1.0400	0.4747	1012.2	0.973	1.03944	5.81×10^{-4}	3.371×10^{-7}
6	0.567	1.0486	0.5752	1014.5	0.968	1.04799	6.17×10^{-4}	3.810×10^{-7}
7	0.667	1.0572	0.6784	1017.1	0.963	1.05669	5.01×10^{-4}	2.509×10^{-7}
8	0.768	1.0659	0.7832	1019.7	0.957	1.06545	4.32×10^{-4}	1.866×10^{-7}
9	0.871	1.0747	0.8906	1022.5	0.951	1.07434	3.24×10^{-4}	1.050×10^{-7}
10	0.976	1.0834	1.0009	1025.5	0.944	1.08337	7.52×10^{-5}	5.661×10^{-9}
12	1.191	1.1014	1.2288	1031.8	0.929	1.10170	-2.91×10^{-4}	8.454×10^{-8}
14	1.412	1.1198	1.4662	1038.4	0.911	1.12027	-4.93×10^{-4}	2.430×10^{-7}
16	1.641	1.1385	1.7158	1045.6	0.891	1.13915	-6.07×10^{-4}	3.686×10^{-7}
18	1.878	1.1578	1.9781	1053.3	0.867	1.15817	-3.63×10^{-4}	1.317×10^{-7}
20	2.122	1.1775	2.2528	1061.6	0.839	1.17704	4.37×10^{-4}	1.907×10^{-7}
					δ	0.044%	$\Sigma(n = 16)$	3.147×10^{-6}
	Na ₂ SO ₄		$M = 142.04$		$V_{s0} = 18.49$ мл			
0.5	0.035	1.0027	0.0351	1002.3	0.998	1.00253	1.66×10^{-4}	2.745×10^{-8}
1	0.071	1.0073	0.0712	1002.8	0.996	1.00697	3.14×10^{-4}	9.869×10^{-8}
2	0.143	1.0164	0.1436	1004.0	0.994	1.01585	5.18×10^{-4}	2.688×10^{-7}
3	0.217	1.0256	0.2182	1005.3	0.991	1.02497	5.82×10^{-4}	3.390×10^{-7}
4	0.291	1.0348	0.2929	1006.5	0.989	1.03408	7.57×10^{-4}	5.733×10^{-7}

Таблица 3. Окончание

вес. % [2]	МОЛЬ/Л [2]	d , г/см ³	m , МОЛЬ/КГ	V , МЛ	a_w	d_c , г/см ³	$d - d_c$	$(d - d_c)^2$
5	0.367	1.0441	0.3700	1008.1	0.987	1.04343	6.85×10^{-4}	4.689×10^{-7}
6	0.445	1.0534	0.4494	1009.9	0.984	1.05304	3.59×10^{-4}	1.288×10^{-7}
7	0.524	1.0629	0.5301	1011.7	0.982	1.06277	1.17×10^{-4}	1.360×10^{-8}
8	0.604	1.0724	0.6122	1013.6	0.979	1.07262	-2.54×10^{-4}	6.434×10^{-8}
9	0.685	1.0818	0.6957	1015.7	0.976	1.08260	-7.55×10^{-4}	5.699×10^{-7}
10	0.768	1.0914	0.7818	1018.0	0.974	1.09285	-1.42×10^{-3}	2.003×10^{-6}
12	0.938	1.1109	0.9594	1022.8	0.968	1.11385	-2.95×10^{-3}	8.726×10^{-6}
14	1.114	1.1306	1.1457	1028.5	0.962	1.13567	-5.11×10^{-3}	2.612×10^{-5}
16	1.204	1.1505	1.2292	1020.9	0.959	1.14538	5.14×10^{-3}	2.643×10^{-5}
18	1.389	1.1709	1.4267	1027.1	0.953	1.16819	2.70×10^{-3}	7.306×10^{-6}
20	1.580	1.1915	1.6339	1034.1	0.946	1.19185	-3.95×10^{-4}	1.563×10^{-7}
					δ	0.21%	$\Sigma(n = 16)$	7.330×10^{-5}
NaHCO ₃		$M = 84.01$		$V_{s0} = 24.9$ МЛ				
0.5	0.06	1.0018	0.0602	1003.3	—	1.00175	4.11×10^{-5}	1.693×10^{-9}
1	0.12	1.0055	0.1206	1004.6	—	1.00530	1.86×10^{-4}	3.473×10^{-8}
1.5	0.18	1.0090	0.1811	1006.2	—	1.00885	1.31×10^{-4}	1.712×10^{-8}
2	0.241	1.0127	0.2428	1007.6	—	1.01246	2.17×10^{-4}	4.728×10^{-8}
2.5	0.302	1.0163	0.3048	1009.2	—	1.01606	2.03×10^{-4}	4.122×10^{-8}
3	0.364	1.0199	0.3679	1010.8	—	1.01973	1.28×10^{-4}	1.641×10^{-8}
3.5	0.426	1.0235	0.4313	1012.5	—	1.02340	5.26×10^{-5}	2.767×10^{-9}
4	0.489	1.0270	0.4960	1014.2	—	1.02713	-8.43×10^{-5}	7.106×10^{-9}
4.5	0.552	1.0306	0.5608	1016.0	—	1.03086	-2.22×10^{-4}	4.937×10^{-8}
5	0.616	1.0342	0.6270	1017.8	—	1.03466	-4.22×10^{-4}	1.784×10^{-7}
5.5	0.679	1.0378	0.6923	1019.6	—	1.03839	-5.63×10^{-4}	3.164×10^{-7}
6	0.714	1.0413	0.7276	1019.0	—	1.04040	9.20×10^{-4}	8.461×10^{-7}
					δ	0.036%	$\Sigma(n = 12)$	1.559×10^{-6}

Таблица 4. Расчет плотности морской воды при 20°C

	Компонент	m , МОЛЬ/КГ	mM	V_{0s} , МЛ	mV_{0s}	d , г/мл
1	H ₂ O	—	1000	—	1001.8	0.9982
2	NaCl	0.4105	23.994	17.42	7.1509	1.0149
3	MgCl ₂	0.0528	5.027	19.87	1.0491	1.0022
4	CaCl ₂	0.0103	1.143	21.5	0.2215	0.9991
5	KCl	0.0102	0.760	27.46	0.2801	0.9987
6	Na ₂ SO ₄	0.0282	4.006	18.49	0.5214	1.0017
7	NaHCO ₃	0.0021	0.176	24.9	0.0523	0.9983
8	Σ	0.5141	1035.1	—	1011.1	1.0237

столбце представлены результаты определения плотности морской воды, а также отдельных ее солей.

Полученная величина плотности морской воды 1.0237 г/см³ следует перевести в систему СИ — 1023.7 кг/м³ и она близка к величине 1023.6 кг/м³,

которая приводится для 25°C в [4] по данным [5, 6]. Для 0°C в [3] приводится значение 1.02813 или 1028.13 кг/м³. Процедура расчета плотности морской воды может быть применена для расчета плотности в различных моря с разным солевым составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено уравнение для расчета плотности многокомпонентных водных растворов электролитов и проведен расчет плотности морской воды при 20°C. Установлено, что основной вклад в плотности растворов дают шесть солей: хлориды натрия, магния, кальция и калия, сульфат и бикарбонат натрия. Определены мольные объемы хлоридов магния и кальция и сульфата и бикарбоната натрия. На основании этих данных по мольным объемам и найденных ранее значений для хлоридов натрия и калия проведен расчет для плотности морской воды при 20°C. Полученное значение 1023.7 кг/м³ практически совпадает с имеющимся в литературе значением 1023.6 кг/м³, которая приводится для 25°C. Применяемая методика может быть использована для расчета плотности морской воды в других морях и с различным солевым составом.

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>c</i>	молярная концентрация, моль/л
<i>m</i>	моляльная концентрация, моль/кг
<i>d</i>	плотность раствора, г/см ³
<i>M</i>	молярная масса
<i>n</i>	число опытов
<i>V</i>	объем раствора, мл
δ	среднее квадратичное относительное отклонение расчетных данных от экспериментальных, %

ИНДЕКСЫ ПОДСТРОЧНЫЕ

0	нулевое значение параметра
<i>c</i>	расчетные значения
<i>w</i>	вода
<i>i</i>	названия компонентов при их перечислении в формулах
<i>s</i>	соль (электролит)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулов Н.Н., Очкин А.В. Метод расчета плотности смешанных растворов сильных электролитов // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 714.
2. CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 86th Edition. Ed. D.R. Lide. 2005.
3. Seawater. [Электронный ресурс]// Британская энциклопедия — Режим доступа: <http://www.britannica.com>. — (Дата обращения: 4.02.2022).
4. Seawater. [Электронный ресурс]// Википедия: свобод. энцикл. — Режим доступа: <https://en.wikipedia.org>. — (Дата обращения: 11.02.2022).
5. Nayar Kishor G., Sharqawy Mostafa H., Banchik Leonardo D., Lienhard V., John H. (July 2016). "Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence". Desalination. 390: 1–24. Цитир. по [4]. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.024>
6. "Thermophysical properties of seawater". Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology. Retrieved 24 February 2017.