

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХАРАКТЕРУ ВЗАЄМОДІЇ В РОЗЧИНАХ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Гриців В.І., Чернюк О.С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Розчини натрій хлориду використовуються як стандарти для ізостатичних вимірів [1], проте дослідження їх ще не завершено. Вони мають стабільні властивості, дешеві і доступні. Це робить їх зручними для розгляду в ролі модельних.

Мета роботи:

-опанувати методику дослідження фізико-хімічних параметрів розчинів і виявити всі її тонкощі та особливості;

-провести експериментальні дослідження, порівняти результати з літературними даними;

-провести систематизацію результатів з дослідження системи $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, зробити їх критичний аналіз, узагальнити дані і сформулювати висновки;

-перевірити дотримання основних законів в системі $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, встановити границі відхилення від цих законів.

Для досягнення поставленої мети використано методи фізико-хімічного аналізу: вимірювання густини розчинів і тиску пари води над розчинами.

1. Густина і мольний об'єм розчинів. Для густини водних розчинів натрій хлориду одержано попередні результати. Вони співпадають з даними [2] і з даними [3] при температурах 15 і 20 °С і не співпадають з результатами [3] при температурах вище 30 °С. При співставленні даних впливає, що значення густини водних розчинів натрій хлориду при температурах 32; 64,4; і 77 °С, які наводяться у фундаментальному довіднику [3], завищені. Значення густини розчинів натрій хлориду, що наводяться в роботах [1] і [4], обмежені: вони охоплюють вузький інтервал концентрацій при

одній температурі. Тому для аналізу використано узагальнені результати з роботи [2]. Густина води при температурах 0, 20 і 40 °С взята згідно [2] відповідно 9998,7; 9982,6 і 9923,6 кг/м³.

З відомих значень густини можна розрахувати мольний об'єм розчину V_m :

$$V_m = \frac{M}{r}$$

де: M - молярна маса розчину, r - густина.

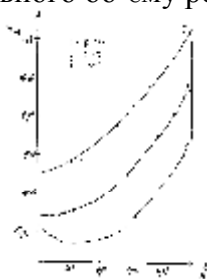
Розраховані значення мольного об'єму розчинів при 0, 20 і 40 °С наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Мольний об'єм водних розчинів натрій хлориду при 0 °С (густина водних розчинів взята з [2, с. 99.]).

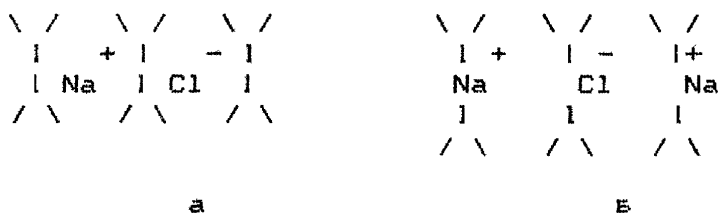
$w, \%$	$r, \text{г/см}^3$	N_2	$V_m=M/r$
0	0,99987	0	18,01774
0,01	1,0000	0,000030	18,01659
1,33	1,0100	0,004137	18,00260
2,64	1,0200	0,008306	17,99134
3,94	1,0300	0,012485	17,98070
5,24	1,0400	0,016760	17,97400
6,53	1,0500	0,021081	17,96918
7,82	1,0600	0,025484	17,96759
9,10	1,0700	0,029935	17,96783
10,38	1,0800	0,034472	17,97131
12,92	1,1000	0,043735	17,98498
15,43	1,1200	0,053247	18,00718
17,93	1,1400	0,063096	18,04054
20,41	1,1600	0,073257	18,08361
22,86	1,1800	0,083703	18,13499
25,31	1,2000	0,094578	18,19912

Характер зміни мольного об'єму від складу розчинів залежить від температури. При низьких температурах розчинення перших порцій натрій хлориду у воді проходить із зменшенням загального об'єму розчину (мал. 1).



Мал. 1. Залежність мольного об'єму водних розчинів натрій хлориду від його складу при температурі: 1- 0 °С, 2- 20 °С, 3-40 °С.

Характерним є те, що при 0°С спостерігається область, яка простягається до 15 мас. % NaCl, де мольний об'єм слабо залежить від вмісту солі (мал. 1, крива 1). Причину такої залежності можна пояснити тим, що при 0°С у розчинах зберігається скелетна структура води, а йони натрію і хлору розподіляються у пустотах цієї структури. Якщо вміст розчиненої солі перевищує 15 мас. %, ця структура заповнюється йонами, наступні порції солі займають місця в скелеті структури, що приводить до збільшення об'єму (мал. 2).



Мал. 2. Розподіл йонів у розведених (а) і концентрованих (б) розчинах NaCl при низьких температурах.

2. **Тиск пари над розчинами.** Тиск пари розчинника над розчинами можна виміряти різними способами [5]. У даній роботі тиск пари над розчинами натрій хлориду виміряно визначенням зміни маси розчинника у розчині, який витримували у відкритому стані при постійній температурі. Залежність між зменшенням маси розчину (Δm) та тиском пари над ним вважалась пропорційною.

Оцінка зміни тиску насиченої пари із зміною мольної частки показує, що $d\Delta p/dN_2$ не є постійною величиною. А це, у свою чергу, вказує на те, що величина відносного тиску парів над розчином не є лінійною функцією мольної частки розчиненої речовини. Закон Рауля вже не виконується при вмісті натрій хлориду у розчині більше, ніж 1,5 мол. %. Згідно загальної теорії слід очікувати величину ізотонічного коефіцієнта меншою або рівною 2. Насправді у температурному інтервалі 0-100°C i більше за 2. Поки що немає моделі, яка б пояснила таку "агресивну" активність натрій хлориду у розчині. Можливо, таке високе пониження тиску обумовлене високим числом сольватації йонів.

Висновки

1. Проведено комплексне фізико-хімічне дослідження водних розчинів натрій хлориду. Встановлено, що характер зміни мольного об'єму від складу залежить від температури. При низьких температурах розчинення перших порцій натрій хлориду у воді проходить із зменшенням загального об'єму розчину.

2. Значення ізотонічного коефіцієнту, визначеного з тиску парів розчинника над розчином в залежності від складу та температури $i > 2$, що не узгоджується з загальноприйнятою теорією сильних електролітів.

Література

1. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Под ред. Пилипенко А.Т. Изд. 5. –К.: Наукова думка, 1987. -829 с.

2. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу. -Ленинград: Из-во ОНТИ, 1934.

3. Справочник химика. Гл. редактор Никольский Б.П. -М.-Л.: Химия, 1964. -Т. 2. -1168 с.

4. Краткий справочник физико- химических величин. Составители: Барон Н.В. и др. Под ред. Мищенко К.П. -Ленинград: Химия, 1983. -231 с.

5. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. -М.: Высшая школа, 1988. - 271 с.