

УДК 539.216.2:539.3

Г.А. КАМБАРОВА, В.К. БИШИМБАЕВ, У. БЕСТЕРЕКОВ

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ХАРАКТЕРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИОННЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

На сегодня накоплено огромное количество экспериментального материала, отражающего характер изменения большого многообразия физико-химических, тепловых и термодинамических свойств растворов в широком диапазоне изменения ряда определяющих внешних факторов – температура, концентрация, в частности [1,2]. Вместе с тем, что все еще не достаточно обоснованно и полно раскрыта причинно-следственная сущность влияния основных внешних факторов на характер изменения теплопроводности водных растворов электролитов. Известные литературные данные в основном дают лишь качественные объяснения с позиции сил межмолекулярного взаимодействия, закономерностей хи-

мической кинетики, гидростатики, гидравлики и т.д. [3,4]. В этой связи задачи настоящей работы сводились к разработке новейших качественно-количественных заключений о природе и характере изменения теплопроводности водных растворов электролитов в зависимости от температуры и концентраций, с использованием в их основе принципиально новых квантово-волновых представлений о структуре воды и водных систем [5]. В качестве базовых сведений при этом использованы достоверные данные о теплопроводности изученных водно-электролитных систем.

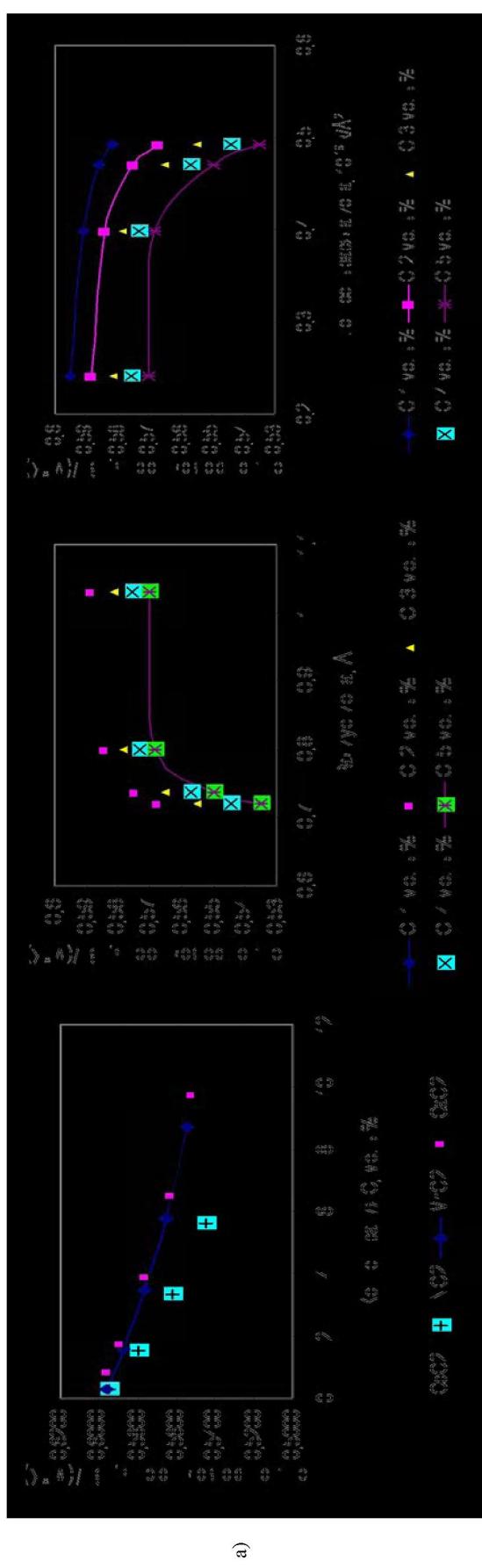
В работе при $T = \text{const}$ выполнен анализ характера изменения теплопроводности ряда бинарных электролитов типов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 в

Таблица 1. Радиус и поверхностная плотность заряда ионов

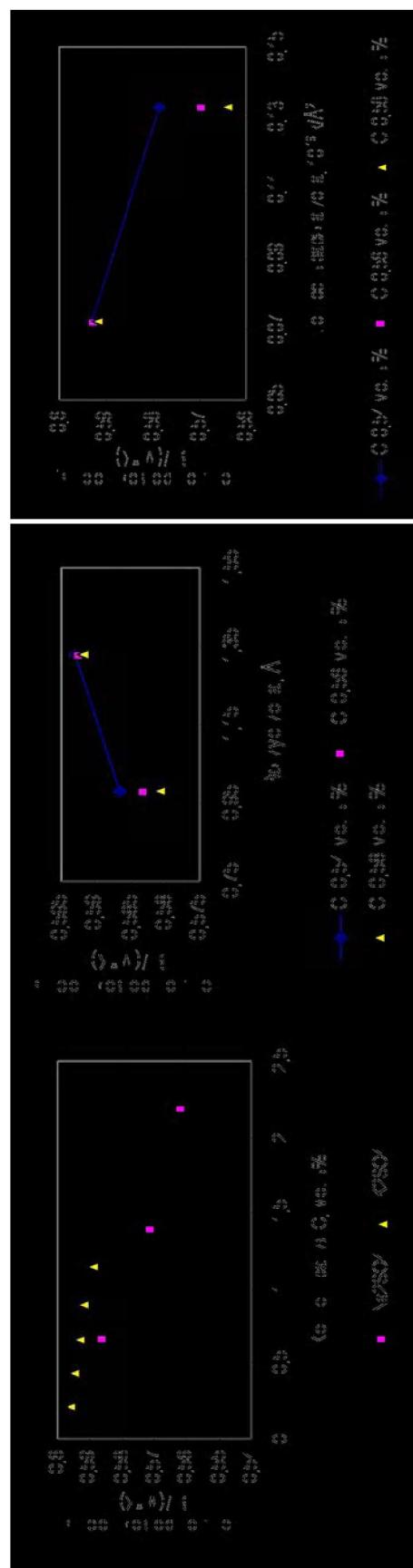
Наименование ионов	Радиус, ионов, Е	Поверхностная плотность заряда ионов, κ/E^2	Наименование ионов	Радиус, ионов, Е	Поверхностная плотность зарядов ионов, κ/E^2
Li^+	0,780	0,2096	Mg^{+2}	0,740	0,4659
Na^+	0,980	0,1328	Mn^{+2}	0,800	0,3986
K^+	1,330	0,0721	Ca^{+2}	1,030	0,2405
Co^{+2}	0,720	0,4921	Sr^{+2}	1,200	0,1772
Ni^{+2}	0,736	0,4709			

Таблица 2. Диапазон изменений концентраций исследованных водно-электролитных смесей

Водно-электролитные растворы	Концентрация растворов, моль %	Водно-электролитные растворы	Концентрация растворов, моль %
$\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$	0,05÷14,35	$\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷5,96
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$	0,03÷9,87	$\text{H}_2\text{O} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷0,24
$\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$	0,03÷6,48	$\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷8,76
$\text{H}_2\text{O} - \text{CsCl}$	0,01÷13,95	$\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷9,89
$\text{H}_2\text{O} - \text{LiI}$	0,01÷14,09	$\text{H}_2\text{O} - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷5,37
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaI}$	0,01÷15,27	$\text{H}_2\text{O} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷2,07
$\text{H}_2\text{O} - \text{KI}$	0,01÷11,66	$\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2$	0,01÷2,98
$\text{H}_2\text{O} - \text{CsI}$	0,01÷4,31	$\text{H}_2\text{O} - \text{NiCl}_2$	0,01÷5,58
$\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4$	0,02÷3,93	$\text{H}_2\text{O} - \text{MgCl}_2$	0,02÷8,27
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,01÷2,02	$\text{H}_2\text{O} - \text{MnCl}_2$	0,01÷8,77
$\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$	0,01÷2,27	$\text{H}_2\text{O} - \text{FeCl}_2$	0,01÷5,81
$\text{H}_2\text{O} - \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷7,46	$\text{H}_2\text{O} - \text{ZnCl}_2$	0,01÷23,5
$\text{H}_2\text{O} - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷6,17	$\text{H}_2\text{O} - \text{CdCl}_2$	0,01÷7,58
$\text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷7,49	$\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$	0,02÷3,4
$\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0,01÷6,29	$\text{H}_2\text{O} - \text{SrCl}_2$	0,01÷14,61
		$\text{H}_2\text{O} - \text{BaCl}_2$	0,01÷2,84



a)



б)

Рис. 1.1 – Зависимость теплопроводности от концентрации

Рис. 1.2 – Зависимость теплопроводности от радиуса иона

Рис. 1.3 – Зависимость теплопроводности от плотности заряда иона

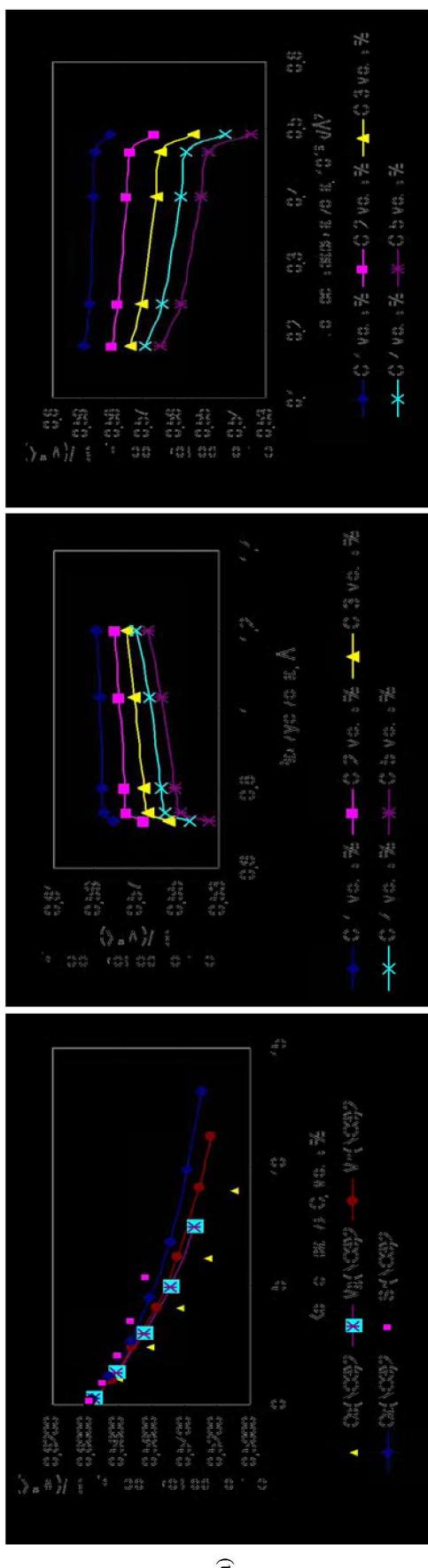


Рис. 2.1 – Зависимость теплопроводности от концентрации

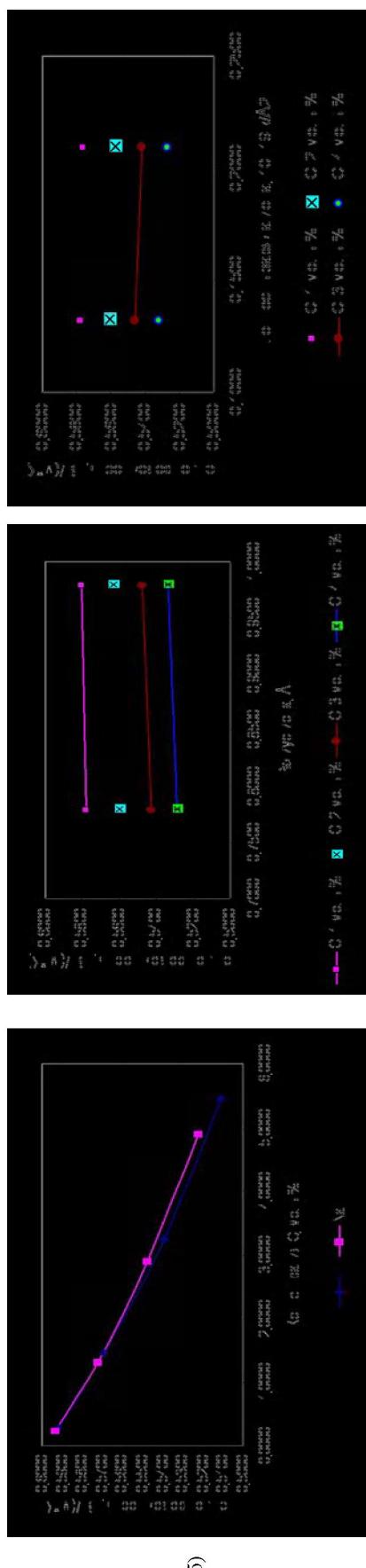


Рис. 2.2 – Зависимость теплопроводности от радиуса иона

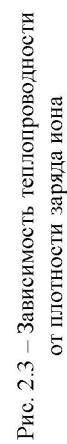


Рис. 2.3 – Зависимость теплопроводности от плотности заряда иона

широком диапазоне изменений концентрации, радиуса [6] и расчетного значения плотности заряда ионных компонентов растворов (таблицы 1,2).

Результаты графической обработки данных об изменении теплопроводности некоторых представителей исследованных водно-электролитных смесей типов 1-1 ($H_2O - LiI$, $H_2O - NaI$); 1-2 ($H_2O - Na_2SO_4$, $H_2O - K_2SO_4$); 2-1 ($H_2O - CoCl_2$, $H_2O - NiCl_2$, $H_2O - MnCl_2$, $H_2O - CaCl_2$, $H_2O - Mg(NO_3)_2$, $H_2O - Co(NO_3)_2$, $H_2O - Ca(NO_3)_2$, $H_2O - Sr(NO_3)_2$, $H_2O - Mn(NO_3)_2$) при $T=const=20^{\circ}C$ представлены на рис. 1,2. Другие изученные водно-солевые системы дают аналогичные зависимости.

Данные рисунков 1,2 показывают:

1. Теплопроводность водно-электролитных систем при $T=const$ с ростом концентрации понижается. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что при наличии в составе растворенных солей одинаковых анионов при одной и той же концентрации раствора, чем больше радиус катиона, тем больше теплопроводность раствора (рисунки 1.1 а,б, 2.1 а,б);

2. На характер изменения теплопроводности водно-электролитных систем при $T=const$ влияет радиус катионов. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что с ростом радиуса ионов (в данном случае катионов), во всех случаях, когда концентрация водно-электролитных смесей постоянна и в случаях когда в них присутствуют одни и те же анионные компоненты, теплопроводность растворов повышается (рисунки 1.2 а,б, 2.2 а,б);

3. Как следует из данных рисунков 1.3 а,б, 2.3 а,б на теплопроводность водно-электролитных систем в случаях одинаковых анионных компонентов при одной и той же концентрации раствора влияет также плотность заряда катионов. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что с ростом плотности заряда катионов теплопроводность растворов понижается.

Как следует из вышеприведенных данных, на характер изменения теплопроводности водно-солевых систем определяющее влияние оказывают концентрация растворенных веществ, радиус и заряд ионных компонентов. Для всех случаев при $T=const$ снижение теплопроводности растворов с концентрацией следует понимать как результат количественного увеличения в объеме раствора гидратированных ионов с концент-

рацией и соответствующего повышения вязкости раствора.

Противоположный характер изменения теплопроводности изученных водно-электролитных систем при одной и той же концентрации растворов от радиуса и плотности заряда иона (в данном случае катиона) свидетельствует о том, что чем меньше радиус и соответственно больше плотность заряда иона, тем более высока степень координации ионов водными молекулами. При этом геометрические размеры гидратированных ионов увеличиваются, вязкость раствора повышается за счет увеличения объема свободных пространств между крупногабаритными водно-электролитными комплексами и вследствие всего этого теплопроводность раствора понижается (рисунки 1.2 а-б, 1.3 а-б, 2.2 а,б, 2.3 а,б). И наоборот, чем больше радиус и соответственно меньше плотность заряда иона, тем более низка степень координации ионов водными молекулами. При этом геометрические размеры гидратированных ионов уменьшаются, вязкость раствора понижается за счет уменьшения объема свободных пространств между малогабаритными водно-электролитными комплексами и вследствие всего этого теплопроводность раствора повышается (рисунки 1.2 а-б, 1.3 а-б, 2.2 а,б, 2.3 а,б).

На основе вышеприведенных результатов анализа характеров изменений теплопроводности изученных водно-электролитных смесей можно заключить, что водно-электролитная среда представляет собой некую молекулярно-кинетическую систему, состоящую из гидратированных ионов, так называемых водно-электролитных комплексов определенной конечной степени координации. Водно-электролитные комплексы строго трехмерны, имеют характерные формы, габариты и при установившемся режиме достаточно стабильны. На параметры и показатели гидратированных ионов определяющим образом влияют концентрация, радиус и плотность заряда ионных компонентов раствора и они в свою очередь отражаются на характере изменения теплопроводности последнего. В пользу правомочности выдвинутых нами здесь представлений о составе и свойствах объемной водно-электролитных среды свидетельствуют общепризнанные положения современного уровня знаний о строении конденсированных систем [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник, -М.: Химия, 1988. - 416 с.
2. Краткий справочник химика. Под ред. В.И. Перельман, Москва-Ленинград, Химия, 1964. - 624 с.
3. Крестов Г.А. Теоретические основы неорганической химии. – М.: Высш.школа, 1982. – 295 с.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
5. Бестереков У., Болысбек А.А., Бишимбаев В.К., Молдабеков Ш.М., Бестереков Е.У. Основополагающие суждения о молекулярно-кинетических основах объемной среды на примере водных структур и результаты квантостатистических расчетов //Труды международной научно-практической конференции «Проблемы науки, образования и устойчивого социально-экономического развития общества в начале XXI века» посвященной 60-летию ЮКГУ им. М.А-узова. – 2003. Т.3. - С.53-57.

6. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Ленинград: Химия, 1983. - 232 с.

7. Бродская Е.И., Русанов А.И. Исследование кластеров воды, содержащих ионы, методом молекулярной динамики / / Журнал физической химии. -1990. Т.64, №4. - С.969-1071.

Резюме

Жұмыста 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 түрлемді бірнеше қосарлы электролиттердің судағы ерітінділерінің жылуоткізгіштігіне ерітінді шоғырының, иондардың радиусы мен заряды тығыздығының әсерін зерттеу нәтижелері көлтірлген. Сулы-электролитті жүйелердің жылуот-кізгіштігі өзгерісі сипатына ерітінді шоғыры, иондардың радиусы мен заряды тығыздығы шешуші әсер ететіні көрсетілді.

ЮКГУ им. М.Ауезова,

г.Шымкент,

Поступила 11.09.2008 г.