

УДК 539.216.2:539.3

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

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

Приведены результаты исследований влияния концентрации, радиуса и плотности заряда ионов на теплоемкость водных растворов ряда бинарных электролитов типов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2. Показано, что на характер изменения теплоемкости водно-солевых систем определяющее влияние оказывают концентрация растворенных веществ, радиус и заряд ионных компонентов.

Значительная часть большого разнообразия химико-технологических процессов осуществляется в жидкофазных системах, представляющих собой водно-электролитные смеси. Как правило, все технологические режимы и параметры любых процессов, протекающих в водно-электролитных системах, устанавливаются на основе их концентрационных, плотностных, вязкостных и ряда тепловых свойств. Поэтому на сегодня накоплено огромное количество экспериментального материала, отражающего характер изменения большого многообразия физико-химических и тепловых свойств растворов в широком диапазоне изменения ряда определяющих внешних факторов – температура, концентрация, в частности [1, 2].

На сегодня все еще не достаточно обоснованно и полно раскрыта причинно-следственная сущность влияния основных внешних факторов на характер изменения теплоемкости водных растворов электролитов. Известные литературные данные в основном дают лишь качественные объяснения с позиции сил межмолекулярного взаимодействия, закономерностей химической 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 теплоемкости 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 теплоемкости изученных водно-электролитных систем.

С учетом известных сведений о радиусе [6] и расчетных значений плотности заряда ионных компонентов растворов (табл. 1) выполнен анализ характера изменения теплоемкости ряда бинарных электролитов типов 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 в широком диапазоне изменений концентрации при $T=\text{const}$ (табл. 2).

Результаты графической обработки данных об изменении теплоемкости отдельных представителей исследованных водно-электролитных смесей типов 1-1 ($\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NaI}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KI}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CsI}$); 1-2 ($\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$); 2-1 ($\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NiCl}_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{MnCl}_2$,

Таблица 1. Радиус и поверхностная плотность заряда ионов

Наименование ионов	Радиус ионов, Å	Поверхностная плотность заряда ионов, $\text{k}/\text{Å}^2$	Наименование ионов	Радиус ионов, Å	Поверхностная плотность зарядов ионов, $\text{k}/\text{Å}^2$
Li^+	0,780	0,2096	Fe^{+2}	0,815	0,3841
Na^+	0,980	0,1328	Zn^{+2}	0,830	0,3703
K^+	1,330	0,0721	Cd^{+2}	0,997	0,2566
Rb^+	1,490	0,0574	Cu^{+2}	1,010	0,2501
Cs^+	1,650	0,0468	Ca^{+2}	1,030	0,2405
Co^{+2}	0,720	0,4921	Sr^{+2}	1,200	0,1772
Ni^{+2}	0,736	0,4709	Pb^{+2}	1,320	0,1464
Mg^{+2}	0,740	0,4659	Ba^{+2}	1,387	0,1326
Mn^{+2}	0,800	0,3986			

Таблица 2. Диапазон изменений концентраций исследованных водно-электролитных смесей

Водно-электролитные растворы	Концентрация растворов, моль %	Водно-электролитные растворы	Концентрация растворов, моль %
H ₂ O - LiCl	0,05÷14,35	H ₂ O - Pb(NO ₃) ₂	0,01÷2,07
H ₂ O - NaCl	0,03÷9,87	H ₂ O - CoCl ₂	0,01÷2,98
H ₂ O - KCl	0,03÷6,48	H ₂ O - NiCl ₂	0,01÷5,58
H ₂ O - CsCl	0,01÷13,95	H ₂ O - MgCl ₂	0,02÷8,27
H ₂ O - LiI	0,01÷14,09	H ₂ O - MnCl ₂	0,01÷8,77
H ₂ O - NaI	0,01÷15,27	H ₂ O - FeCl ₂	0,01÷5,81
H ₂ O - KI	0,01÷11,66	H ₂ O - ZnCl ₂	0,01÷23,5
H ₂ O - CsI	0,01÷4,31	H ₂ O - CdCl ₂	0,01÷7,58
H ₂ O - Li ₂ SO ₄	0,02÷3,93	H ₂ O - CaCl ₂	0,02÷3,4
H ₂ O - Na ₂ SO ₄	0,01÷2,02	H ₂ O - SrCl ₂	0,01÷14,61
H ₂ O - K ₂ SO ₄	0,01÷2,27	H ₂ O - BaCl ₂	0,01÷2,84
H ₂ O - Co(NO ₃) ₂	0,01÷7,46	H ₂ O - CoSO ₄	0,01÷4,32
H ₂ O - Ni(NO ₃) ₂	0,01÷6,17	H ₂ O - NiSO ₄	0,01÷3,93
H ₂ O - Mg(NO ₃) ₂	0,01÷7,49	H ₂ O - MgSO ₄	0,02÷3,18
H ₂ O - Mn(NO ₃) ₂	0,01÷6,29	H ₂ O - MnSO ₄	0,01÷6,04
H ₂ O - Zn(NO ₃) ₂	0,01÷5,96	H ₂ O - FeSO ₄	0,01÷2,88
H ₂ O - Cd(NO ₃) ₂	0,01÷0,24	H ₂ O - ZnSO ₄	0,01÷5,67
H ₂ O - Cu(NO ₃) ₂	0,01÷8,76	H ₂ O - CdSO ₄	0,01÷4,45
H ₂ O - Ca(NO ₃) ₂	0,01÷9,89	H ₂ O - CuSO ₄	0,01÷2,10
H ₂ O - Sr(NO ₃) ₂	0,01÷5,37		

H₂O - CaCl₂, H₂O - MgCl₂, H₂O - CdCl₂, H₂O - SrCl₂, H₂O - BaCl₂); 2-2 (H₂O - CdSO₄, H₂O - MnSO₄, H₂O - FeSO₄, H₂O - ZnSO₄, H₂O - CuSO₄, H₂O - MgSO₄) при T=const=20°C представлены на рис. 1, 2. Другие изученные водно-солевые системы дают аналогичные зависимости.

Данные рис. 1, 2 показывают:

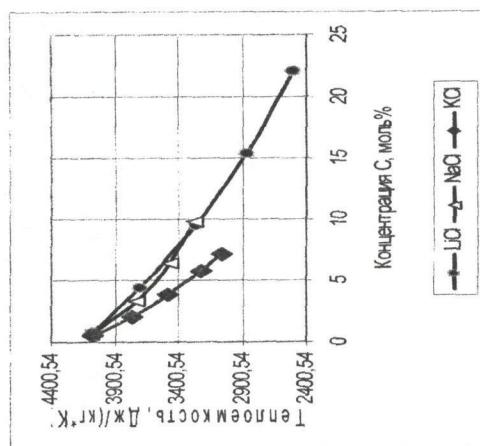
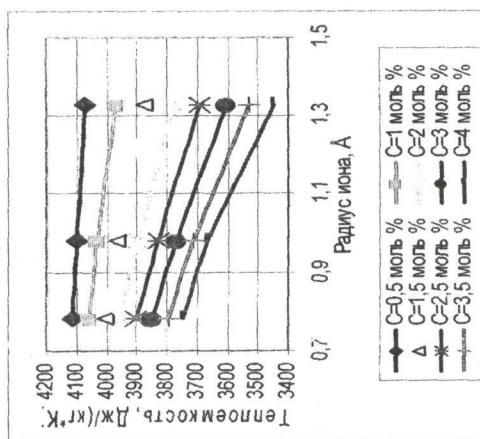
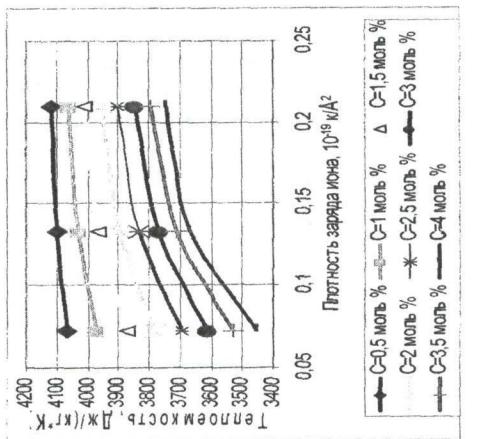
1. Теплоемкость водно-электролитных систем при T=const с ростом концентрации понижается. Для всех типов изученных водно-электролитных смесей характерно то, что при наличии в составе растворенных солей одинаковых анионов при одной и той же концентрации раствора, чем меньше радиус катиона, тем больше теплоемкость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

2. На характер изменения теплоемкости 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, теплоемкость растворов снижается (рис. 1.2 а,б, 2.2 а,б);

3. Как следует из данных рис. 1.3 а,б, 2.3 а,б, на теплоемкость 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 теплоемкость растворов возрастает.

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

Противоположный характер изменения теплоемкости 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



a

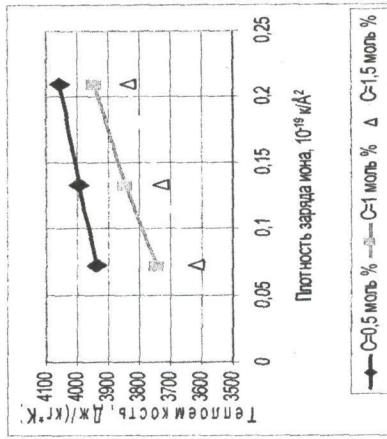


Рис. 1.3. Зависимость теплоемкости от плотности заряда иона

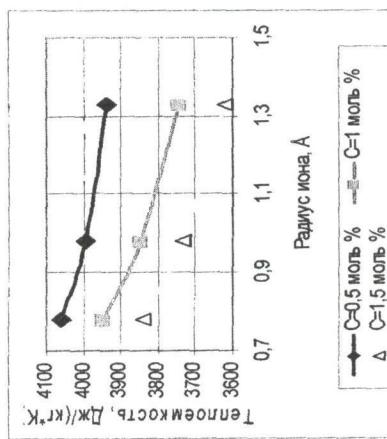
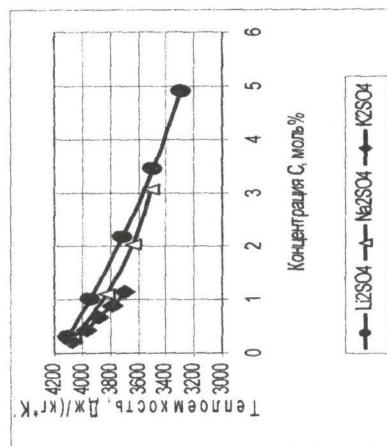


Рис. 1.2. Зависимость теплоемкости от радиуса иона



б

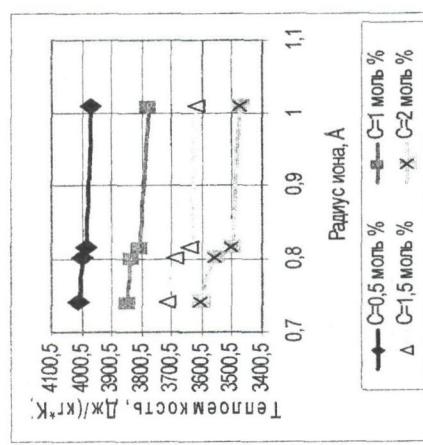
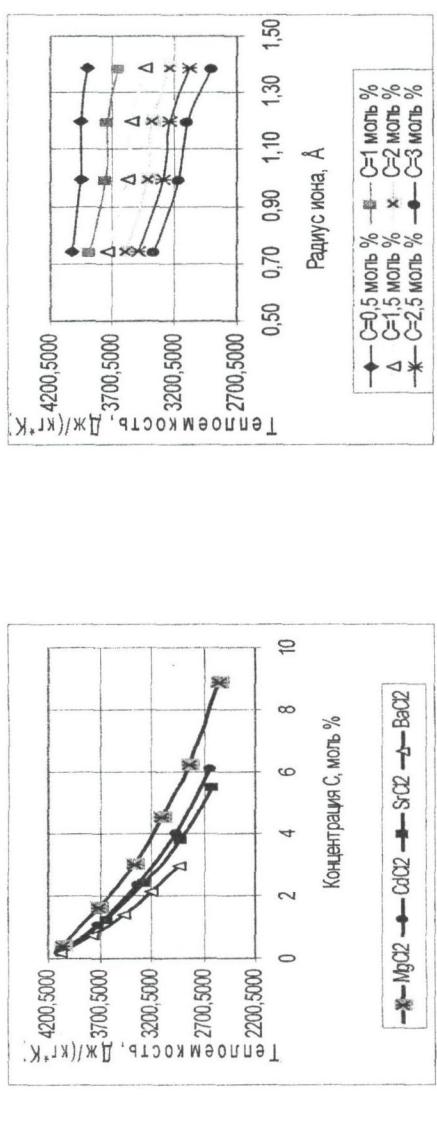


Рис. 2.2. Зависимость теплоемкости от концентрации

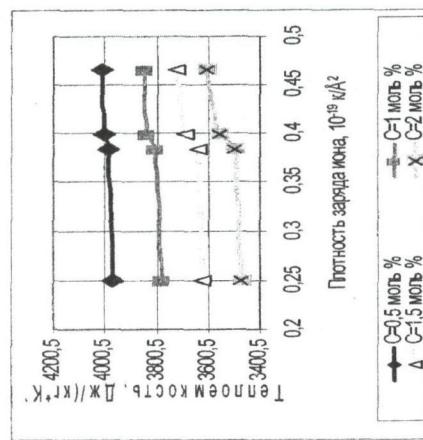
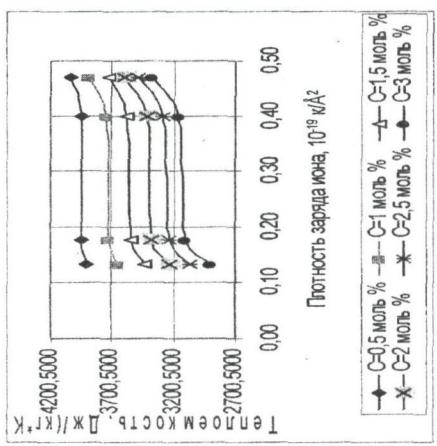


Рис. 2.3. Зависимость теплоемкости от радиуса иона

Рис. 2.3. Зависимость теплоемкости от плотности заряда иона

координации ионов водными молекулами. При этом геометрические размеры гидратированных ионов увеличиваются, вязкость раствора повышается, плотность его уменьшается за счет увеличения объема свободных пространств между крупногабаритными водно-электролитными комплексами и вследствие всего этого теплоемкость раствора возрастает (рис. 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, плотность его увеличивается за счет уменьшения объема свободных пространств между малогабаритными водно-электролитными комплексами и вследствие всего этого теплоемкость раствора понижается (рис. 1.2 а-б, 1.3 а-б, 2.2 а, б, 2.3 а, б).

На основе вышеприведенных результатов анализа характеров изменений теплоемкости 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 теплоемкости 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 квантовстатистических 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. Ауезова. 2003. Т. 3. С. 53-57.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, 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

1-1, 1-2, 2-1, 2-2 түрлемді бірнеше косарлы электролиттердің судағы ерітінділерінің жылусыйымдылығына ерітінді шоғырының, иондардың радиусы мен заряды тығыздығының әсерін зерттеу нәтижелері көltірілген. Сұлы-электролиттің жүйелердің жылусыйымдылығы өзгерісі сипатына ерітінді шоғыры, иондардың радиусы мен заряды тығыздығы шешуші әсер ететіні көрсетілді.

Summary

In this work the results of researches of influence of concentration, radius and density of ions charge on heat capacity of water solutions of same binary electrolytes of types 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 are given. The concentration of dissolved substances, radius and charge of ion components render the great influence on character of changing of heat capacity of water-salt systems.

ЮКГУ им. М. Ауезова

Поступила 22.09.08г.