

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян

Влияние температуры на электропроводность
концентрированных растворов гидроокисей и карбонатов
натрия и калия

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры от 25 до 85,1°C на электропроводность концентрированных растворов гидроокисей и карбонатов натрия и калия.

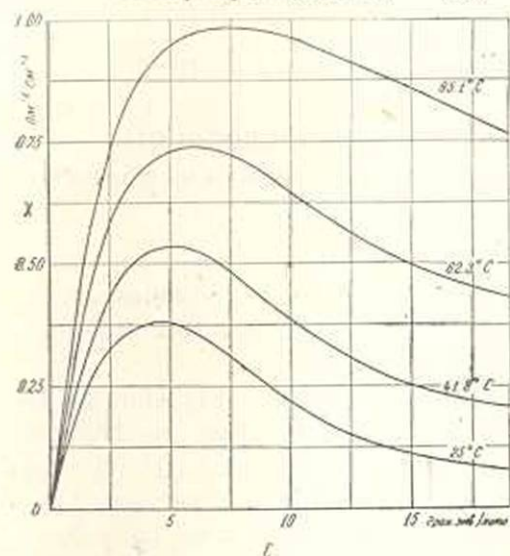
В статье [1] нами были приведены результаты изучения электропроводности этих же растворов при 25°C. Измерение электропроводности производилось в аппарате, описанном в статье [1]. Измерение электропроводности концентрированных щелочных растворов при высоких температурах несколько труднее, чем при 25°C: наблюдается некоторое колебание в измеряемом сопротивлении. Емкость же сосуда после продолжительного его использования не меняется. Надо отметить, что платинирование платинового электрода положительно влияет на производство опытов.

В табл. 1, 2, 3, 4 даются интерполяционные значения удельной электропроводности концентрированных растворов NaOH, KOH, Na₂CO₃ и K₂CO₃. Эти значения средние, являющиеся результатом целого ряда опытов, и определены с точностью в 2% при 25° и в 3—5% при высоких температурах.

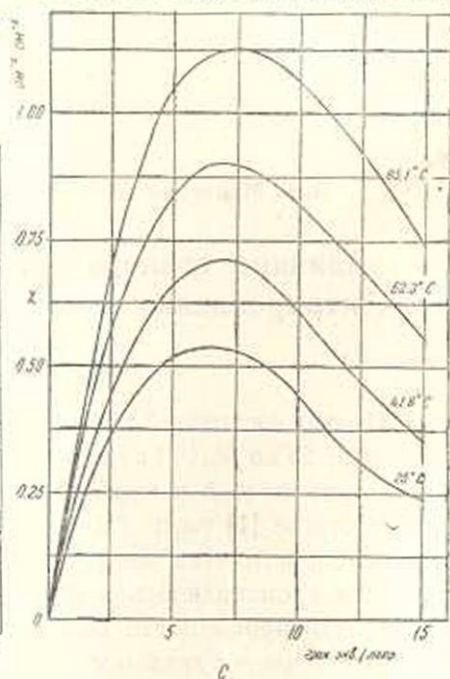
При измерении электропроводности растворов NaOH и KOH введена поправка с учетом незначительного содержания в них карбонатов. В случае же растворов Na₂CO₃ и K₂CO₃ поправка на гидролиз не введена. Плотности исследуемых растворов вычислены на основании литературных данных или же определены при помощи капиллярного пикнометра [2]. На фиг. 1, 2, 3 и 4 представлены результаты определений удельной электропроводности концентрированных растворов NaOH, KOH, Na₂CO₃ и K₂CO₃ при температурах 25, 41,8, 62,3 и 85,1°C. Из фиг. 1 видно, что при высоких температурах максимум электропроводности получается расплывчатый для растворов NaOH и повышение концентрации при температуре 85,1°C мало влияет на электропроводность, что не наблюдается для растворов KOH. Можно отметить, что при высоких температурах происходит смещение максимума электропроводности в сторону больших концентраций для растворов NaOH и KOH.

Интересным является изменение разницы эквивалентных электропроводностей катионов (а также анионов) по мере изменения температуры и концентрации растворов.

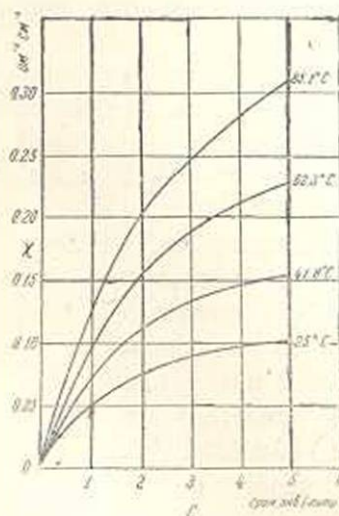
В таблице 5 обобщены некоторые данные разниц эквивалентных электропроводностей для



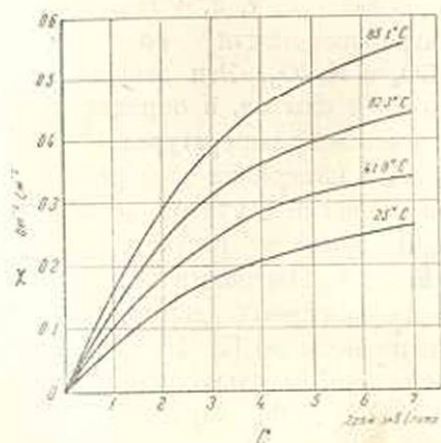
Фиг. 1. Удельная электропроводность растворов NaOH.



Фиг. 2. Удельная электропроводность KOH



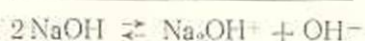
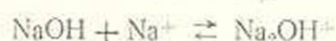
Фиг. 3. Удельная электропроводность Na_2CO_3 .



Фиг. 4. Удельная электропроводность K_2CO_3 .

растворов различных концентраций и температур 25 и 85,1°C. Из таблицы 5 видно, что чем выше концентрация и температура раствора, тем эта разница меньше, но для 15 Н растворов NaOH и KOH при 85,1°C ионные электропроводности Na^+ выше, чем K^+ . Это может быть объяснено тем, что с повышением концентрации и темпе-

ратуры раствора эффективные размеры N^+ и K^+ одни и те же, в результате зависимости их от степени гидратации. Несмотря на то, что это явление вполне вероятно и изменение эффективного размера катиона играет большую роль, все же нам кажется, что механизм электропроводности концентрированных растворов NaOH и KOH (выше 5–7 Н) при температурах выше 60°C может быть наилучшим образом объяснено теорией Гротгуса; по всей вероятности, комплексные ионы Na_2OH^+ и K_2OH^+ могут играть определенную роль в механизме электропроводности. При этом образование ионных пар может быть представлено согласно следующей схеме диссоциации и ассоциации:



Что же касается механизма электропроводности, то по теории Гротгуса можно предполагать, что происходит следующий процесс.

Таблица 1

Удельная электропроводность NaOH

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
19	0,084	0,154	0,212	0,307	0,438	0,558	0,784
18	0,038	0,157	0,216	0,311	0,444	0,565	0,791
17	0,094	0,176	0,232	0,334	0,467	0,590	0,817
16	0,102	0,188	0,246	0,349	0,484	0,608	0,835
15	0,112	0,201	0,261	0,356	0,505	0,628	0,854
14	0,124	0,217	0,280	0,386	0,530	0,650	0,876
13	0,440	0,235	0,301	0,408	0,556	0,676	0,894
12	0,160	0,256	0,324	0,436	0,586	0,702	0,919
11	0,188	0,285	0,351	0,470	0,618	0,730	0,944
10	0,220	0,317	0,386	0,510	0,656	0,763	0,966
9	0,256	0,356	0,426	0,550	0,690	0,800	0,982
8	0,298	0,400	0,474	0,588	0,716	0,832	0,980
7	0,332	0,438	0,510	0,618	0,736	0,852	0,990
6	0,364	0,464	0,530	0,634	0,744	0,862	0,978
5	0,385	0,478	0,538	0,635	0,740	0,846	0,948
4	0,385	0,468	0,526	0,612	0,714	0,807	0,896
3	0,352	0,438	0,492	0,560	0,634	0,718	0,812
2	0,296	0,344	0,382	0,436	0,502	0,554	0,606
1	0,184	0,220	0,242	0,268	0,300	0,328	0,344
0,5	0,100	0,120	0,132	0,148	0,167	0,180	0,197

Таблица 2

Удельная электропроводность Na_2CO_3

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
5	0,102	0,134	0,156	0,190	0,232	0,264	0,314
4	0,101	0,134	0,150	0,180	0,218	0,244	0,288
3	0,096	0,122	0,140	0,166	0,196	0,222	0,256
2	0,080	0,102	0,118	0,136	0,160	0,185	0,208
1	0,052	0,066	0,076	0,085	0,100	0,115	0,129
0,5	0,032	0,038	0,042	0,050	0,058	0,066	0,074

Таблица 3

Удельная электропроводность КОН

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
15	0,250	0,320	0,325	0,425	0,550	0,650	0,745
14	0,270	0,355	0,402	0,480	0,632	0,725	0,850
13	0,302	0,400	0,450	0,540	0,660	0,755	0,887
12	0,350	0,455	0,505	0,607	0,725	0,815	0,952
11	0,400	0,505	0,570	0,670	0,775	0,870	1,012
10	0,455	0,552	0,625	0,715	0,820	0,920	1,067
9	0,500	0,590	0,670	0,760	0,862	0,960	1,105
8	0,530	0,622	0,702	0,785	0,895	0,992	1,130
7	0,545	0,640	0,713	0,795	0,910	0,995	1,130
6	0,545	0,632	0,705	0,780	0,895	0,975	1,112
5	0,525	0,605	0,672	0,740	0,840	0,930	1,070
4	0,485	0,550	0,612	0,670	0,765	0,850	0,975
3	0,415	0,470	0,522	0,562	0,650	0,722	0,805
2	0,320	0,370	0,395	0,417	0,480	0,520	0,595
1	0,192	0,225	0,245	0,262	0,295	0,330	0,370
0,5	0,112	0,130	0,150	0,160	0,205	0,202	0,212

Таблица 4

Удельная электропроводность K₂CO₃

N	25°C	35,5°C	41,8°C	50,7°C	62,3°C	71,7°C	85,1°C
7	0,250	0,310	0,302	0,390	0,452	0,496	0,566
6	0,250	0,303	0,334	0,350	0,432	0,478	0,543
5	0,242	0,290	0,325	0,362	0,403	0,456	0,518
4	0,220	0,264	0,292	0,325	0,372	0,412	0,467
3	0,184	0,223	0,248	0,278	0,320	0,352	0,404
2	0,140	0,170	0,188	0,212	0,242	0,270	0,316
1	0,080	0,036	0,108	0,120	0,138	0,156	0,180
0,5	0,045	0,054	0,060	0,069	0,078	0,090	0,100

Таблица 5

Ионные электропроводности щелочных растворов

$\lambda_{K^+} - \lambda_{Na^+}$					
C	$\lambda_{KOH} - \lambda_{NaOH}$		C	$\lambda_{1/2 K_2CO_3} - \lambda_{1/2 Na_2CO_3}$	
	25°C	85,1°C		25°C	85,1°C
15	9	-3	5	28	21
13	12	0	4	29	45
11	20	5	3	30	50
9	27	16	2	22	54
6	37	22	1	24	51
4	25	20	0,5	23	52
1	22	26			
0,5	24	30			

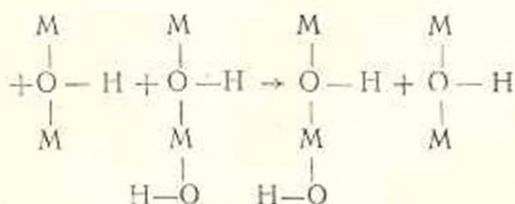
$$\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{1/2 \text{ CO}_3^{2-}}$$

C	$\lambda_{\text{NaOH}} - \lambda_{1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3}$		C	$\lambda_{\text{KOH}} - \lambda_{1/2 \text{ K}_2\text{CO}_3}$	
	25°C	85,1°C		25°C	85,1°C
5	57	107	7	42	80
4	70	152	6	50	95
3	85	185	5	58	110
2	100	199	4	66	127
1	124	215	3	77	134
0,5	136	240	2	90	139
			1	112	190
			0,5	134	224

Таблица 6

Энергии активации электропроводности растворов NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 для интервала температур от 25 до 50 °C*

N	NaOH	KOH	Na_2CO_3	K_2CO_3
19	9,800	—	—	—
17	9,500	—	—	—
15	8,900	4,200	—	—
13	8,000	3,900	—	—
12	7,500	3,600	—	—
10	6,300	2,800	—	—
88	5,300	2,500	—	—
7	4,700	2,450	—	3,300
6	4,200	2,400	—	3,100
5	3,700	2,350	4,300	2,950
4	3,100	2,300	4,000	2,900
3	2,800	2,250	3,800	2,850
2	2,500	2,200	3,600	2,800
1	2,300	2,150	3,500	2,700
0,5	2,200	2,100	3,400	2,600



Если предполагаемый механизм имеет место, то электропроводности NaOH и KOH не будут зависеть от природы катионов.

Для выяснения состояния растворов и изменения их структуры в зависимости от температуры и концентрации надо воспользоваться тем же методом, который применяется к другим процессам, идущим

* Величина Λ для растворов NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 слабее, чем 6H , равна от 8×10^3 до 2×10^4 , а для раствора NaOH концентрацией 19Н, равна 10^5 .

со скоростью, возрастающей с увеличением температуры, т. е. расчетами энергий активации.

Электропроводность электролитов, независимо от их механизма, можно представить в виде движения ионов из одного уравновешенного положения в другое. Движущиеся силы обладают определенной энергией активации, т. е.

$$\lambda = A \cdot e^{-E/kt},$$

где A — характеристический структурный фактор,

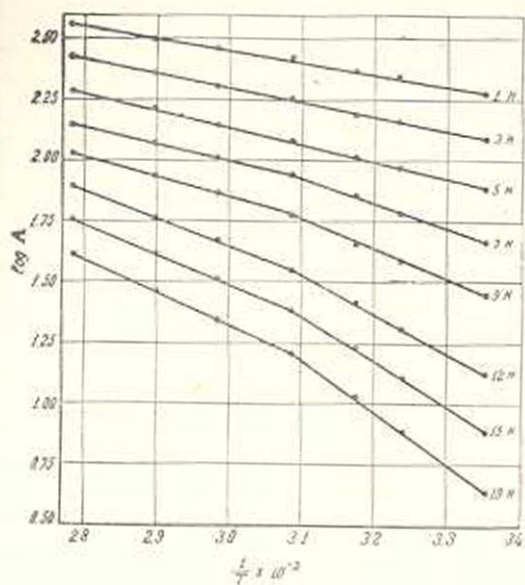
E — энергия активации электропроводности.

На фиг. 5, 6, 7 и 8 даются кривые зависимости $\log \lambda$ от $\frac{1}{T}$, откуда видно, что E и A — величины, не вполне постоянные и зависят от температуры. Однако вполне возможно вычислить энергию активации электропроводности и величину A для определенного интервала температур. Из фиг. 5 видно, что можно вывести прямолинейную зависимость между $\log \lambda$ и $\frac{1}{T}$ для 5—19 Н растворов NaOH при температуре от 25 до 50°C и от 50 до 85,1°C, для растворов KOH концентрацией ниже, чем 5 Н, а также для 0,5—10 Н растворов KOH при широком интервале от 25 до 85,1°C.

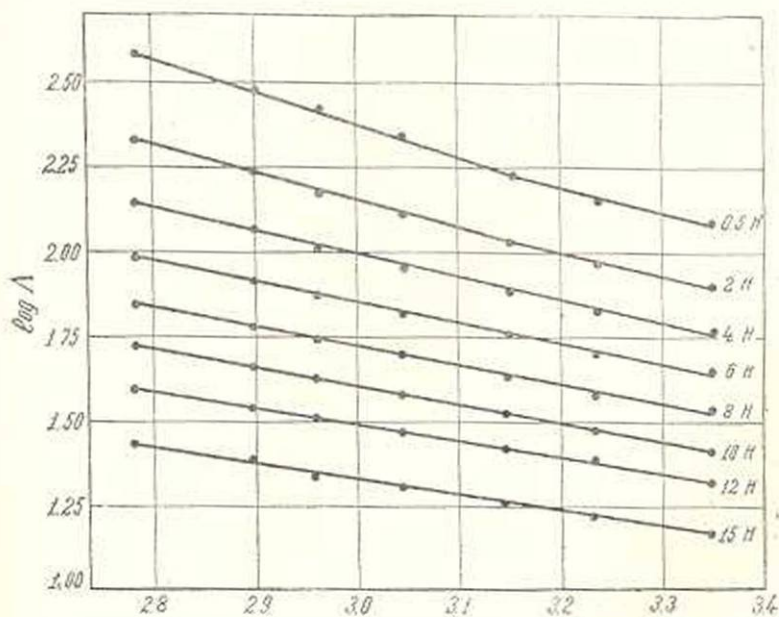
Растворы Na_2CO_3 и K_2CO_3 дают также приблизительно прямолинейную зависимость между $\log \lambda$ и $\frac{1}{T}$, для интервала температур от 25 до 85,1°C. В таблице 6 даются энергии активации электропроводности растворов NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 для интервала температур от 25 до 50°C. Как видно из таблицы, энергия активации в случае концентрированных щелочных растворов в два раза больше для NaOH, чем для KOH и одинакова в случае разбавленных растворов. Надо заметить, что энергия активации электропроводности растворов NaOH концентрацией 7—19 Н для температур от 60 до 85,1°C приблизительно в $\frac{2}{3}$ раза меньше, чем для температур от 25 до 50°C. Из сопоставления величин A видно, что при уменьшении концентрации и повышении температуры состояния растворов NaOH и KOH не различаются, при низких же температурах состояния 6—15 Н растворов NaOH и KOH различное.

На фиг. 9 представлены графики изменения ΔE и $\log A$ в зависимости от концентрации NaOH. Как видно из фигуры, для растворов концентраций от 4 до 13 Н существует прямолинейная зависимость между $\log A$ или ΔE и C .

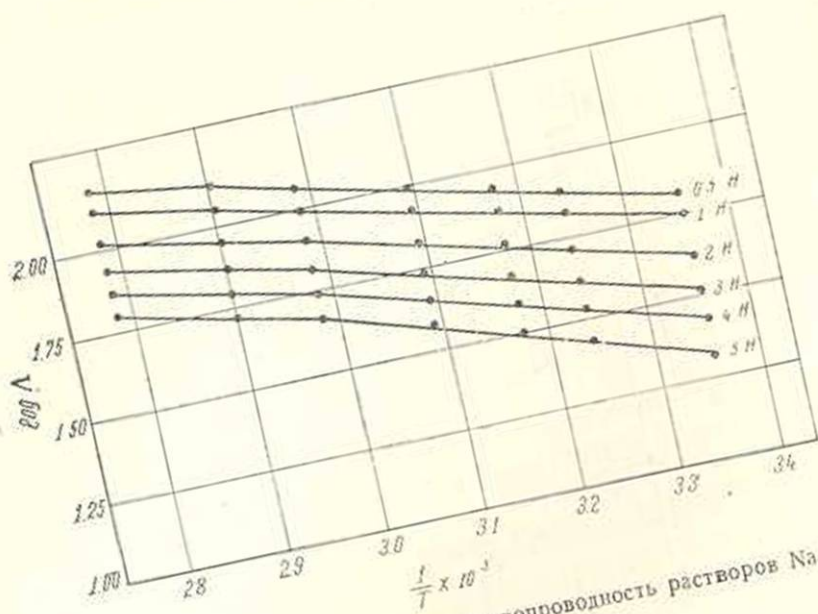
С кинетической точки зрения для растворов NaOH можно представить три структурных варианта, в зависимости от различных интервалов концентрации, а именно: 0,5—4 Н, 4—13 Н, 13—19 Н, а для растворов KOH существует только два структурных варианта, соответствующих интервалам концентраций растворов от 0,5 до 7 Н и от 7 до 15 Н.



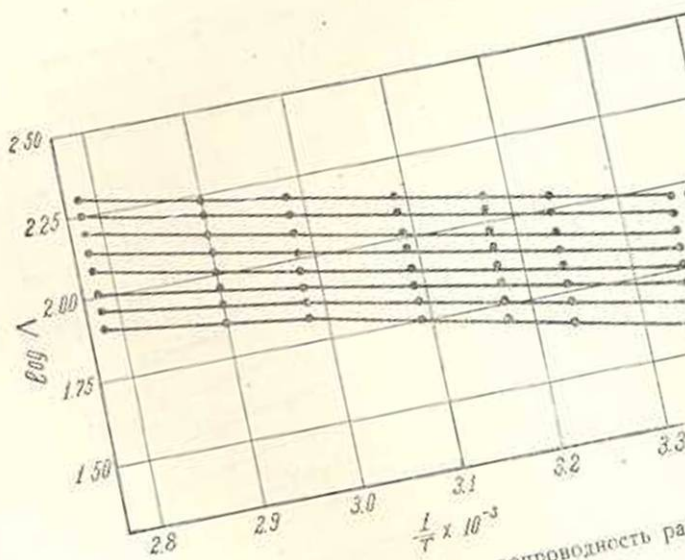
Фиг. 5. Влияние температуры на электропроводность растворов NaOH.



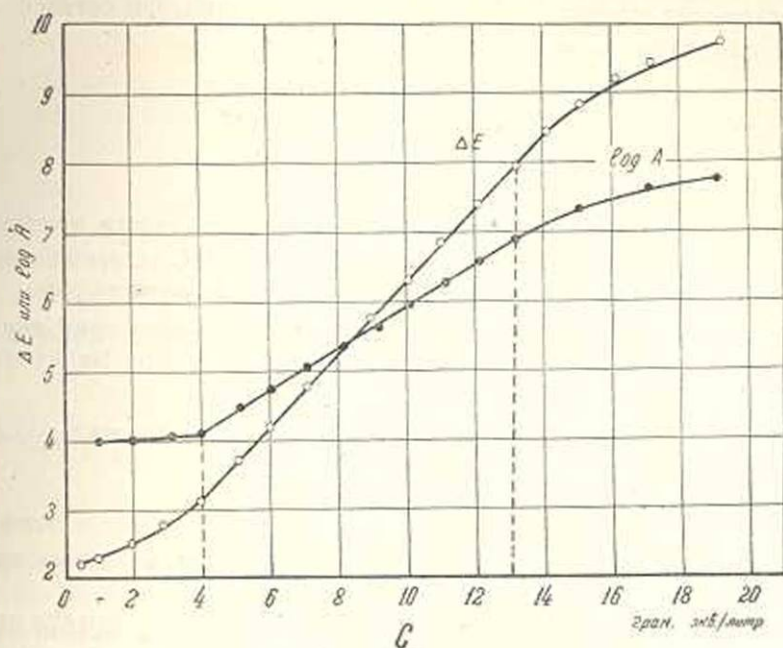
Фиг. 6. Влияние температуры на электропроводность растворов KOH.



Фиг. 7. Влияние температуры на электропроводность растворов Na_2CO_3



Фиг. 8. Влияние температуры на электропроводность ра

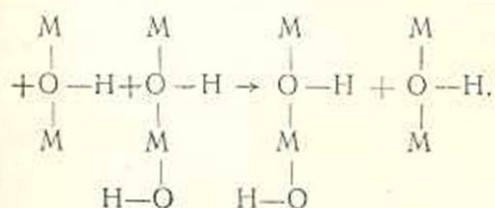


Фиг. 9. Изменение ΔE и $\log A$ в зависимости от концентрации NaOH .

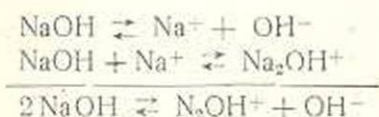
В заключение надо отметить, что, несмотря на качественный и приблизительный характер сделанных подсчетов по энергии активации концентрированных растворов NaOH и KOH , полученные данные все же дают нам возможность делать выводы о состоянии концентрированных растворов. Поэтому полное и точное исследование растворов по методу электропроводности имеет важное значение для выяснения общей закономерности в области концентрированных щелочных и других растворов.

В ы в о д ы

1. Определены удельные электропроводности концентрированных растворов гидроокисей и карбонатов натрия и калия при температурах от 25 до 85,1°C. 2. При высоких температурах скорость движения ионов натрия и калия в концентрированных растворах щелочей приблизительно одинаковы, на основе чего сделано предположение, что это явление может быть объяснено теорией Гротгуса, т. е.



Образование же ионных пар может быть представлено согласно следующей схеме диссоциации и ассоциации:



3. Вычислены энергии активации электропроводности, причем наблюдается, что для интервала температур от 25 до 50 °C энергия активации для растворов NaOH приблизительно в два раза больше, чем энергия активации для растворов KOH 6—15 Н. При повышении температуры и уменьшении концентрации состояния растворов NaOH и KOH не различаются.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 22 X 1954

Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Գրմոյան, Ա. Գ. Եգանյան, Ա. Մ. Կոչարյան

ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱՃԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՈՒ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐԻ ԽԻՏ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առումնադրվել է ջերմաստիճանի ազդեցությանը նաարիումի և կալիումի հիդրօքսիդների ու կարբոնատների խիտ լուծույթների էլեկտրահաղորդականության վրա 25—85 °C ինտերվալում և խտության լայն սահմաններում: Պարզվել է, որ NaOH-ի լուծույթների էլեկտրահաղորդականության ախտիացման էներգիան, NaOH-ի լուծույթների համեմատությամբ, մոտավորապես երկու անգամ բարձր է: Բարձր ջերմաստիճաններում և խիտ լուծույթներում NaOH-ը և KOH-ն ունեն գրեթե միևնույն էլեկտրահաղորդականությունը, որ հեղինակները բացատրում են էլեկտրահաղորդականության՝ կրատառի մեխանիզմով և ինչպիսի գույքերի տալիսով:

ЛИТЕРАТУРА

1. Манвелян М. Г., Крмоян Т. В., Еганян А. Г., Кочарян А. М. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VIII, № 4, 1955.
2. Крмоян Т. В., Тер-Минасян Л. Е. Известия АН Армянской ССР, т. III, № 6, 1950.