

О. И. МАРТЫНОВА, Л. Г. ВАСИНА, С. А. ПОЗДНЯКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ИОННЫХ ПАР NaSO_4^- В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—98° С

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 22 IV 1974)

В растворах, содержащих ионы Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} и Cl^- , помимо ионных пар типа CaSO_4^0 , существуют также ионные пары NaSO_4^- . Образование ионных пар повышает растворимость сульфата кальция в присутствии нейтральных солей в такой степени, что невозможно объяснить только изменением ионной силы раствора. Это вынуждает отдельных авторов вводить в формулу Дебая — Гюккеля различные эмпирические коэффициенты (¹, ²). Проведенные в (²) и нами (³) исследования с использованием кальций-селективного электрода, показали, что активность ионов кальция в насыщенных растворах CaSO_4 возрастает с увеличением в них концентрации хлорида натрия, что может быть обусловлено образованием ионных пар NaSO_4^- .

В зависимости от величины pH раствора, помимо ионных пар CaSO_4^0 и NaSO_4^- , возможно образование ионных пар CaOH^+ , CaHSO_4^+ и NaHSO_4^0 , однако при значениях pH ~ 7,0 концентрации их малы и практически ими можно пренебречь при расчете.

Таблица 1
Изменение активности ионов кальция ($a \cdot 10^3$) в насыщенных растворах сульфата кальция в зависимости от концентрации NaCl

[NaCl] · 10 ³ , мол./л	Температура, °С				
	20	40	60	80	98
50	5,06	4,90	4,45	4,00	3,44
80	5,15	5,02	4,54	4,15	3,50
100	5,24	5,08	4,60	4,18	3,60

Экспериментальные данные (табл. 1), полученные при определении активности ионов кальция в насыщенных растворах сульфата кальция с различной концентрацией хлорида натрия, позволяют рассчитать константу диссоциации ионных пар NaSO_4^- , выражаемую уравнением:

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}} / a_{\text{NaSO}_4^-} \quad (1)$$

или

$$K_{\text{NaSO}_4^-} = C_{\text{Na}^+} f_{\text{I}} \text{IP}_{\text{CaSO}_4} / C_{\text{NaSO}_4^-} f_{\text{I}} a_{\text{Ca}^{2+}} \quad (2)$$

Для нахождения концентрации ионных пар NaSO_4^- и ионов натрия составлялись уравнение электронейтральности раствора и уравнение баланса соединений натрия. Уравнение электронейтральности имеет вид

$$2\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NaSO}_4^- + \text{Cl}^-, \quad (3)$$

где отдельные символы выражают молярные концентрации ионов. Уравнение баланса соединений натрия имеет вид

$$\text{Na}_{\text{общ}} = \text{Na}^+ + \text{NaSO}_4^- = \text{Cl}^-. \quad (4)$$

Совместное решение уравнений (3) и (4) относительно концентрации ионных пар NaSO_4^- дает

$$\text{NaSO}_4^- = \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}, \quad (5)$$

откуда

$$C_{\text{NaSO}_4^-} = C_{\text{Ca}^{2+}} - \frac{\text{ПП}_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{II}}} \quad (6)$$

Используя данные (3) и табл. 1, по последнему равенству рассчитывается концентрация ионных пар NaSO_4^- ; концентрация ионов натрия нахо-

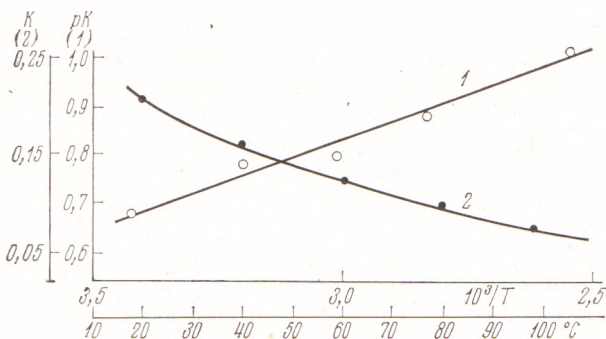


Рис. 1. Зависимость отрицательного логарифма константы диссоциации ионной пары NaSO_4^- от абсолютной температуры (1) и зависимость константы диссоциации ионной пары NaSO_4^- от температуры (2)

дится по разности. Подставляя в уравнение (2) рассчитанные концентрации ионов натрия и NaSO_4^- (табл. 2), экспериментально найденные

Таблица 2

Значения констант диссоциации ионной пары NaSO_4^- и концентрация различных форм натрия

Т-ра, °С	Концентрация $\times 10^3$, мол/кг			$K_{\text{NaSO}_4^-}$
	$\text{Na}^+_{\text{общ}}$	Na^+	NaSO_4^-	
20	50,00	48,85	1,15	0,202
	80,00	78,25	1,75	0,209
	100,00	77,80	2,20	0,206
				Ср. 0,206
40	50,00	48,60	1,40	0,160
	80,00	77,85	2,15	0,163
	100,00	97,40	2,60	0,168
				Ср. 0,164
60	50,00	48,45	1,55	0,122
	80,00	70,70	2,30	0,126
	100,00	97,15	2,85	0,129
				Ср. 0,126
80	50,00	48,40	1,60	0,101
	80,00	77,40	2,60	0,102
	100,00	97,00	3,00	0,106
				Ср. 0,103
98	50,00	48,15	1,85	0,074
	80,00	77,20	2,80	0,075
	100,00	96,70	3,30	0,080
				Ср. 0,078

величины активности ионов кальция (табл. 1) и значения PP_{CaSO_4} (³), рассчитываются значения констант диссоциации ионных пар $NaSO_4^-$, которые приведены в табл. 2.

Графическая зависимость константы диссоциации ионной пары $NaSO_4^-$ от температуры и зависимость отрицательного логарифма этой константы от обратной величины абсолютной температуры приведена на рис. 1. Графически найденное значение константы диссоциации ионной пары $NaSO_4^-$ при температуре 25° равное 0,197 хорошо согласуется со значением 0,190, полученным в результате измерения электропроводности раствора Na_2SO_4 (⁴).

Учет образования ионных пар является **необходимым элементом** расчета предельной температуры нагрева без отложения накипи и определения растворимости накипеобразователей при упаривании морской воды. Недоучет образования ионных пар является причиной того, что растворимость гипса в морской воде (⁵) заметно отличается (является более высокой) от растворимости его в растворах $NaCl$ той же концентрации; это различие обусловлено образованием ионных пар $MgSO_4^0$, $CaSO_4^0$ наряду с ионными парами $NaSO_4^-$.

Московский энергетический институт

Поступило
20 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. L. Marshall, R. Slusher. The J. Phys. Chem., v. 70, 12, 4015 (1966). ² F. S. Nacayama, B. A. Rosnick. Ann. Chem., 39, 1022 (1967). ³ О. И. Мартынова, Л. Г. Васина, С. А. Позднякова, ДАН, т. 217, № 4 (1974). ⁴ I. L. Jenkins, C. B. Monk, J. Am. Chem. Soc., v. 72, 2695 (1950). ⁵ H. Shaffer, J. Chem. and Eng. Data, v. 12, 2, 183 (1967).