

УДК 547.41 : 532.731.001.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. И. МАРТЫНОВА, Л. Г. ВАСИНА, И. С. КРОВОТА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ИОННОЙ ПАРЫ
 MgSO_4^0 В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25—90° С

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 10 VII 1975)

Для определения начальной температуры выделения накипеобразователей из морской воды при ее опреснении необходимо знать величины констант диссоциации содержащихся ионных пар при различных температурах. Для температур выше 25° С расчет состояния насыщения мор-

Таблица 1

Зависимость состава раствора сульфата магния и концентрационной константы диссоциации ионной пары MgSO_4^0 от температуры

Т, °С	Общая концентрация магния, мол/л	Пределы изменения		
		концентрации ионов магния, мол/л	концентрации ионных пар MgSO_4^0 , мол/л	концентрационной константы диссоциации MgSO_4^0
1	2	3	4	5
25	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-3}$ — $2,11 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$ — $0,39 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$ — $1,14 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$ — $3,90 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$ — $1,10 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$ — $1,36 \cdot 10^{-2}$
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$ — $5,62 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$ — $1,88 \cdot 10^{-3}$	$7,76 \cdot 10^{-3}$ — $1,68 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-3}$ — $7,76 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$ — $2,24 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$ — $2,69 \cdot 10^{-2}$
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$7,53 \cdot 10^{-3}$ — $2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$ — $5,00 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$ — $8,0 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$6,04 \cdot 10^{-2}$ — $9,0 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$ — $8,92 \cdot 10^{-2}$	$9,18 \cdot 10^{-2}$ — $9,08 \cdot 10^{-2}$
40	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-4}$ — $8,60 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$ — $1,40 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$ — $5,28 \cdot 10^{-3}$
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$ — $2,11 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$ — $3,90 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$ — $1,14 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$ — $4,02 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$ — $0,98 \cdot 10^{-3}$	$6,88 \cdot 10^{-3}$ — $1,65 \cdot 10^{-2}$
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$ — $5,88 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$ — $1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$ — $2,13 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$ — $8,32 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$ — $1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$ — $4,12 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$ — $6,20 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$ — $3,80 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$ — $1,01 \cdot 10^{-1}$
60	$2,34 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$ — $1,11 \cdot 10^{-1}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$ — $1,23 \cdot 10^{-1}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$ — $1,00 \cdot 10^{-1}$
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$ — $1,89 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$ — $0,61 \cdot 10^{-3}$	$5,13 \cdot 10^{-3}$ — $3,10 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$ — $3,45 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$ — $1,55 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$ — $7,67 \cdot 10^{-3}$
	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$ — $4,84 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$ — $2,66 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$ — $8,82 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-3}$ — $6,90 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$ — $3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$ — $1,51 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$ — $2,53 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$ — $2,42 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$ — $2,76 \cdot 10^{-2}$
80	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$ — $5,90 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-2}$ — $4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$ — $8,51 \cdot 10^{-2}$
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$ — $1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$ — $0,65 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$ — $4,78 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$ — $3,16 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$ — $1,84 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-3}$ — $5,42 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-3}$ — $6,12 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$ — $3,88 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-3}$ — $9,67 \cdot 10^{-3}$
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,16 \cdot 10^{-3}$ — $1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$ — $1,14 \cdot 10^{-2}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$ — $1,62 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$ — $2,51 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$ — $2,49 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$ — $2,52 \cdot 10^{-2}$
90	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$ — $5,50 \cdot 10^{-2}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$ — $4,50 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$ — $6,92 \cdot 10^{-2}$
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$ — $1,76 \cdot 10^{-3}$	$0,92 \cdot 10^{-3}$ — $0,74 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$ — $4,16 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$ — $3,35 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$ — $1,65 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$ — $6,76 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$ — $6,10 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$ — $3,90 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$ — $9,55 \cdot 10^{-3}$
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$9,02 \cdot 10^{-3}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$ — $1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-3}$ — $1,26 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$ — $2,57 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$ — $2,43 \cdot 10^{-2}$	$7,93 \cdot 10^{-3}$ — $2,72 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,89 \cdot 10^{-2}$ — $5,16 \cdot 10^{-2}$	$6,11 \cdot 10^{-2}$ — $4,48 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$ — $5,36 \cdot 10^{-2}$

ской воды по накипеобразователям в настоящее время невозможен, так как для иона магния, являющегося основным комплекссообразователем, значения констант диссоциации ионных пар (MgSO_4^0 , MgCO_3^0 , Mg(OH)^+ , MgHCO_3^+) неизвестны или сомнительны.

В настоящей работе на основе потенциометрических измерений ионной концентрации магния и определения его общей концентрации в растворе

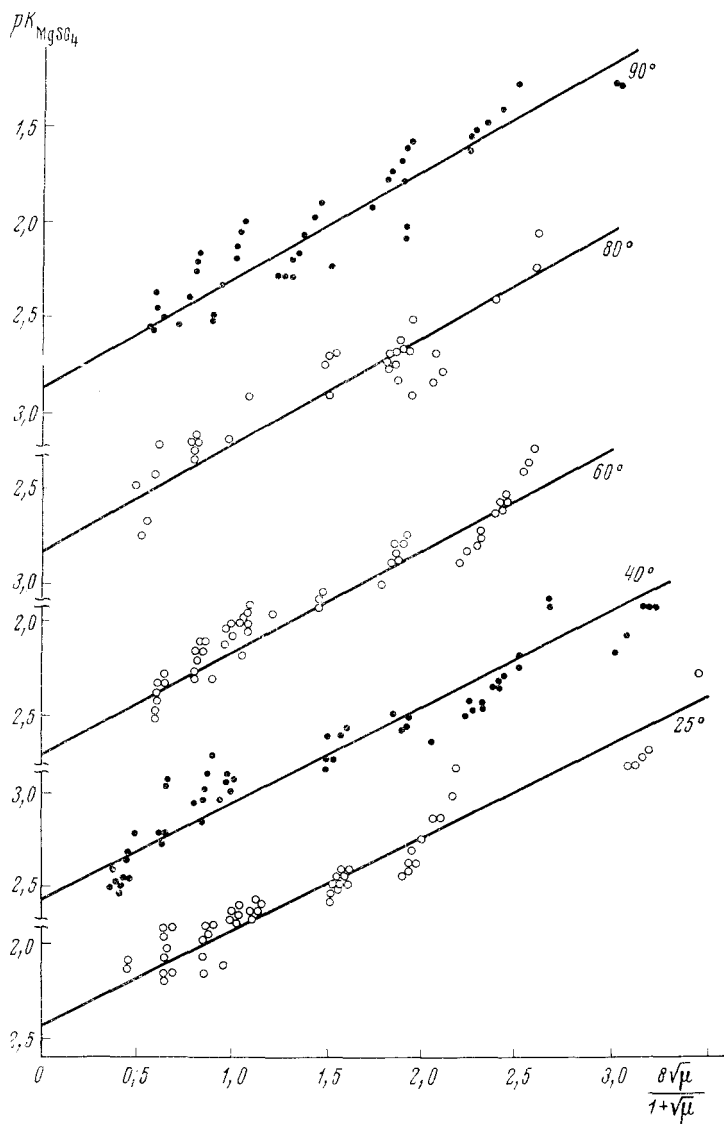
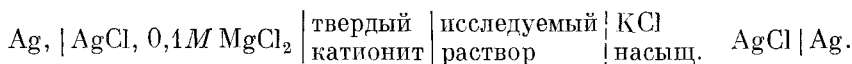


Рис. 1. Изменение концентрационных констант диссоциации MgSO_4^0 в зависимости от ионной силы раствора μ и температуры

рассчитана константа диссоциации ионной пары MgSO_4^0 в интервале температур 25–90° С. Для потенциометрического определения ионной концентрации магния использовался ион-селективный электрод на жесткость, предложенный Е. А. Матеровой с сотрудниками (1). Для перевода из Н-формы в Mg-форму электрод вымачивался в течение суток в 0,1 М растворе MgCl_2 .

Для определения активности ионов магния в растворе измерялась э.д.с. элемента с переносом, составленного по схеме:



Зависимость э.д.с. такого элемента от активности иона выражается уравнением

$$E = E^0 + \nu/2 \lg a_i,$$

где значение $\nu/2$ вследствие специфичности ионита может отличаться от теоретической величины, в связи с чем перед каждой серией измерений проводилась калибровка электрода по растворам хлорида магния известной концентрации.

Калибровочные и исследуемые растворы готовились на обессоленной воде соответственно из хлористого и сернокислого магния квалификации «х.ч.». Общая концентрация магния определялась трилометрически с индикатором кислотный хром-темно-синий, ионная концентрация магния в растворах сернокислого магния определялась по потенциометрической калибровочной кривой.

Таблица 2

Значения термодинамической константы диссоциации ионной пары MgSO_4^0 в зависимости от температуры

Температура, °C	25	40	60	80	90
$K_{\text{MgSO}_4^0} \cdot 10^3$	3,36	2,69	1,99	1,48	1,32

Результаты определения общей и ионной концентрации магния, а также концентрации ионных пар MgSO_4^0 , найденные по их разности и выполненные при 25, 40, 60, 80 и 90° C в ненасыщенных растворах сульфата магния, приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что с повышением температуры ионная концентрация магния уменьшается, т. е. процесс ассоциации ионов усиливается.

По результатам определения состава раствора сернокислого магния рассчитывалась концентрационная константа диссоциации MgSO_4^0 по уравнению:

$$K = \frac{C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ион}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{ион}}}{C_{\text{MgSO}_4^0}} = \frac{(C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ион}})^2}{C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{общ}} - C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ион}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{ион}}$ — ионная концентрация магния, мол/л; $C_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{общ}}$ — общая концентрация магния, мол/л; $C_{\text{MgSO}_4^0}$ — концентрация ионных пар MgSO_4^0 , мол/л.

Результаты расчета концентрационных констант диссоциации ионных пар MgSO_4^0 приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Уравнение термодинамической константы диссоциации ионной пары MgSO_4^0 ($K_{\text{MgSO}_4^0}^0$) имеет следующий вид:

$$K^0 = K \frac{f_{\text{Mg}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}}{f_{\text{MgSO}_4^0}}.$$

Принимая коэффициент активности ионных пар MgSO_4^0 равным единице и определяя коэффициенты активности ионов по уравнению Дебая —

Гюккеля, находим уравнение, выражающее зависимость концентрационной константы диссоциации MgSO_4^0 от ионной силы раствора (μ):

$$\lg K = \lg K^0 + \frac{8A\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Экспериментально найденные значения pK в зависимости от ионной силы раствора $8\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$ для температур 25–90°С приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, экспериментальные данные ложатся на прямые линии, наклон которых соответствует значению A в уравнении Дебая — Гюккеля. Экстраполяцией полученных прямых до нулевого значения ионной силы найдены приведенные в табл. 2 значения термодинамической константы диссоциации MgSO_4^0 .

На рис. 2 приведена полученная в данной работе потенциометрическим методом зависимость pK^0 от $1/T$, а также значения pK^0 , полученные Marshall (²). Константа диссоциации MgSO_4^0 вычислена Marshall из данных по увеличению растворимости CaSO_4 в растворе хлорида магния за счет образования ионных пар MgSO_4^0 .

Полученные различными методами результаты имеют хорошую сходимость.

Московский энергетический институт

Поступило
26 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Матерова, А. Л. Грекович, С. Е. Дидина, Электрохимия, т. 8, № 12, 1829 (1972). ² W. L. Marshall, J. Phys. Chem., № 11, 3585 (1967).

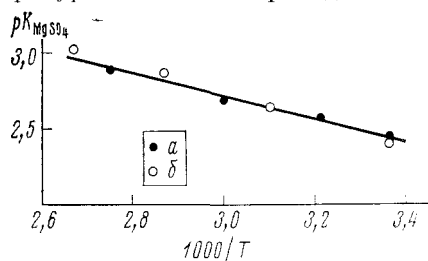


Рис. 2. Изменение термодинамической константы диссоциации MgSO_4^0 в интервале температур 25–90°С. *a* — экспериментальные данные; *b* — данные Marshall