

УДК 541.135

**ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ И КАЖУЩИХСЯ
МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ****АЗИЗОВ Н. Д., АЛИЕВ Н.М.***Азербайджанская государственная нефтяная академия*

Рассчитаны кажущиеся и парциальные мольные объемы электролита в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и их термические коэффициенты, а также коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при температурах (298.15-573.15) К, давлениях 10-40 МПа в интервале концентраций (0.088-1.116) моль/кг H_2O

Водные растворы сульфата натрия имеют важное практическое значение. Сульфат натрия является существенной примесью теплоносителя первого контура атомных реакторных установок типа РВР и основным компонентом котловой воды на тепловых электростанциях. В частности, этим объясняется повышенное внимание экспериментаторов к данной системе [1-8]. Нами экспериментальное исследование этой системы проведено ранее [9]. Цель данной работы провести расчет наиболее важных объемных характеристик бинарных водно-солевых растворов, таких как кажущийся объем электролита и его термические коэффициенты, парциальные мольные объемы растворенного вещества, а также определить сжимаемость и расширяемость растворов Na_2SO_4 .

Структурные изменения, происходящие с растворителем при разведении твердого компонента, дают вклад в парциальные мольные свойства растворенного вещества в разбавленном растворе, что определяет важность изучения таких параметров как кажущийся и парциальный объемы. Парциальные мольные величины отражают также изменение свойства системы в целом при бесконечно малой добавке одного из компонентов.

В термодинамике растворов кажущиеся молярные величины определяются по уравнению (для объема):

$$\varphi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (1)$$

где V_1^0 - мольный объем чистого растворителя, V - полный объем раствора, n_1, n_2 - число молей растворителя и растворенного вещества.

При $n_2 \rightarrow 0$ кажущееся свойство $\varphi_V \rightarrow \bar{V}_2$ и в бесконечно разбавленном растворе они совпадают между собой.

Если пользоваться мольной шкалой концентраций, то

$$n_1 = 1000/M_1, \quad V = (1000 + m M_2) v_p$$

где M_1 и M_2 - молекулярные массы растворителя и растворенного вещества, и уравнение (1) примет вид

$$\varphi_V = \frac{1000}{m} (v_p - v_0) + M_2 v_p \quad (2)$$

На рис. 1 показана зависимость кажущихся мольных объемов электролита от температуры.

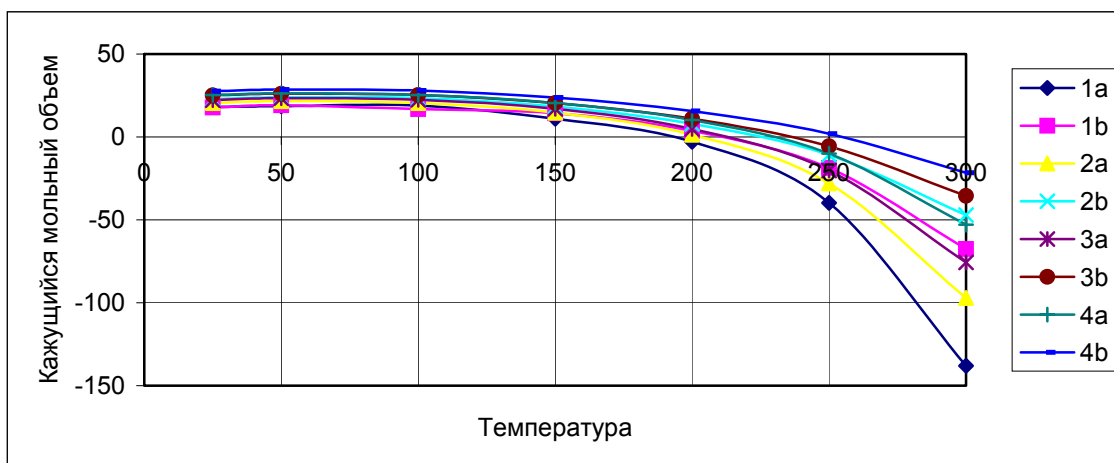


Рис. 1. Зависимость кажущихся молярных объемов сульфата натрия от температуры: а-10 МПа, б – 40 МПа, 1 – 0.088; 2 – 0.256; 3 – 0.605; 4 – 1.116 моль/кг H₂O.

На температурной зависимости кажущихся молярных объемов Na₂SO₄ наблюдается незначительный по величине максимум в области ~50 °С. При невысоких температурах φ_V имеет положительные значения, в области средних температур с ростом Т величина φ_V значительно уменьшается и уже при ~200 °С для малых концентраций соли φ_V переходит в область отрицательных значений. Как видно из рисунка, значение температуры, при которой происходит переход из области положительных в область отрицательных величин, существенно зависит от концентрации соли: добавление электролита смещает $T_{\text{перех}}$ в область больших величин.

Самостоятельное значение имеют величины температурных и барических производных кажущихся молярных объемов. Расчеты термических коэффициентов φ_V проводили по формулам:

$$E_{\varphi} = \frac{\partial \varphi}{\partial T} \quad , \quad K_{\varphi} = \frac{\partial \varphi}{\partial P} \quad (3)$$

где E_{φ} - температурный коэффициент φ_V , K_{φ} - барический коэффициент φ_V .

Значения E_{φ} приведены в табл. 1.

Таблица 1. Температурные коэффициенты ($E_{\varphi} \cdot 10^2$, см³/(моль К)) кажущихся молярных объемов электролита в водных растворах сульфата натрия

Т, °С	Концентрация, моль/кг H ₂ O							
	0.088		0.256		0.605		1.116	
	Давление, МПа							
	10	40	10	40	10	40	10	40
25	2.8	7.8	6.3	6.8	6.6	6.2	5.7	5.4
50	-0.3	3.7	2.0	2.7	2.4	2.3	1.9	2.0
100	-4.6	-7.0	-6.6	-5.6	-6.3	-5.5	-5.6	-4.7
150	-17	-14	-17.5	-14.7	-16.5	-13.9	-14.2	-11.9
200	-43	-30	-38	-27	-33.8	24.8	-28	-20.9
250	-116	-64	-87	-51	-72	-43.5	-57.1	-35.3
300	-303	-142	-206	-100	-161	-80.7	-123	-62.5

По абсолютному значению E_{φ} существенно возрастают при увеличении температуры, и уменьшаются при повышении давления. В области невысоких температур E_{φ} положительны, т.е. повышение температуры приводит к росту φ_V . При $T > 75$ °С E_{φ} отрицательны.

Барические коэффициенты K_ϕ показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что при невысоких температурах величина K_ϕ мало отличается от нуля, т.о. давление незначительно влияет на ϕ_V . Однако при $T > 200$ °С K_ϕ резко начинает возрастать и достигает $0.4 \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{бар})$ для разбавленного раствора.

Парциальные мольные объемы компонентов могут быть рассчитаны, если известны кажущиеся мольные объемы по уравнениям

$$\bar{V}_2 = \phi_V + \frac{1}{2} \sqrt{m} \left(\frac{\partial \phi_V}{\partial \sqrt{m}} \right)_{p,T} \quad (4)$$

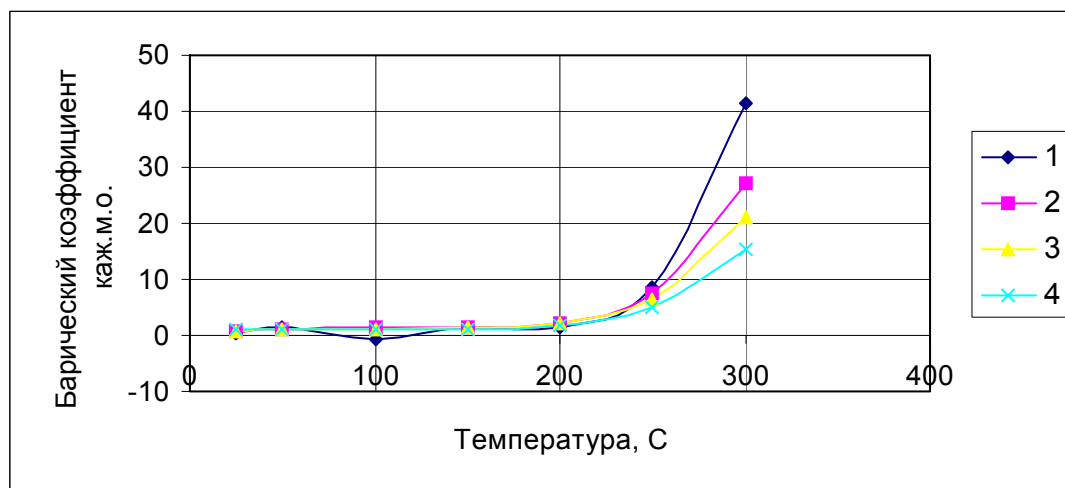


Рис. 2. Температурная зависимость барического ($K_\phi \cdot 10^2, \text{см}^3/(\text{моль}\cdot\text{бар})$) коэффициента кажущегося мольного объема электролита при 10 МПа: 1 – 0.088; 2 – 0.256; 3 – 0.605; 4 – 1.116 моль/кг H_2O .

либо, если известны плотности

$$\bar{V}_2 = M_2 / \rho - (1000 + m M_2) / \rho^2 \cdot \frac{\partial \rho}{\partial m} \quad (5)$$

Рассчитанные величины парциальных мольных объемов электролита приведены в таблице 2.

Таблица 2. Парциальные мольные объемы сульфата натрия в его водных растворах.

Т, °С	Концентрация, моль/кг H_2O							
	0.088		0.256		0.605		1.116	
	Давление, МПа							
	10	40	10	40	10	40	10	40
25	21.4	25.2	22.2	25.7	25.2	28.0	33.1	34.3
50	22.9	26.3	23.5	26.7	26.3	28.9	33.6	35.0
100	25.3	22.1	22.7	25.8	25.4	28.1	32.8	34.7
150	16.0	19.9	17.0	20.8	20.5	23.9	29.7	32.2
200	2.83	9.6	4.7	11.0	10.5	15.9	23.9	27.5
250	-23.8	-8.1	-19.8	-5.4	-8.8	2.67	14.4	20.4
300	-80	-39	-71.1	-33.8	-47.7	-19.2	-1.8	10.4

Зависимость парциальных мольных объемов электролита от параметров состояния и концентрации несколько напоминает соответствующие зависимости для ϕ_V . Лю-

бопытно, что для максимальной из изученного интервала концентрации (1.116 моль/кг H₂O) величины остаются положительными даже при 300 °С для высоких давлений.

Важную информацию о свойствах растворов несут коэффициенты термического расширения α_p и изотермической сжимаемости β_T , которые рассчитываются по формулам:

$$\alpha_p = \frac{1}{v_p} \frac{\partial v_p}{\partial T} \quad \beta_T = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$$

Значения α_p , β_T приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Таблица 3. Коэффициенты термического расширения в растворах Na₂SO₄ ($\alpha_p \cdot 10^4$, K⁻¹).

Т, °С	Концентрация, моль/кг H ₂ O							
	0.088		0.256		0.605		1.116	
	Давление, МПа							
	10	40	10	40	10	40	10	40
25	3.32	3.38	3.44	3.47	3.65	3.64	3.83	3.81
50	4.65	4.60	4.69	4.58	4.74	4.61	4.74	4.62
100	7.20	6.82	7.07	6.70	6.82	6.45	6.49	6.17
150	9.71	8.96	9.41	8.70	8.85	8.21	8.22	7.65
200	12.84	11.27	12.32	10.86	11.36	10.11	10.34	9.28
250	18.09	14.48	17.17	13.88	15.50	12.77	13.86	11.62
300	27.71	19.80	26.07	18.87	23.14	17.21	20.41	15.62

Таблица 4. Коэффициенты изотермической сжимаемости в растворах Na₂SO₄ ($\beta_T \cdot 10^5$, бар⁻¹).

Т, °С	Концентрация, моль/кг H ₂ O							
	0.088		0.256		0.605		1.116	
	Давление, МПа							
	10	40	10	40	10	40	10	40
25	4.14	4.15	3.98	3.87	3.65	3.64	3.83	3.81
50	4.25	4.07	4.09	3.83	4.74	4.61	4.74	4.62
100	4.35	4.75	4.58	4.14	6.82	6.45	6.49	6.17
150	5.72	5.19	5.51	4.98	8.85	8.21	4.51	4.10
200	7.82	6.74	7.45	6.45	11.36	10.11	5.96	5.23
250	13.14	9.52	12.21	9.08	15.50	12.77	9.20	7.18
300	26.04	14.83	23.81	14.10	23.14	17.21	16.72	10.76

Зависимости этих величин от температуры и давления качественно практически одинаковы: как α_p , так и β_T увеличиваются при повышении температуры и уменьшаются с ростом давления. Зависимость α_p от давления существенно проявляется при средних и высоких температурах. Так, при 300 °С, значения α_p для давлений 10 и 40 МПа отличаются почти в 1,5 раза. Для β_T характерно значительное уменьшение при добавлении новых порций электролита.

1. Chen C.-T., Emmet R.T., Millero F.J. // J.Chem. and Eng. Data, 1977, vol.22, 2, p.201-207.
2. Correia R.J. and Kestin J. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1981. Vol. 26. No.1. pp 43 – 47.
3. Obil M., Majer V., Hefter G. T., Hynek V. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1997. Vol. 42, No. 1. pp 137 – 142

4. Sohnel O., Novotny P., Solc Z. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1984. Vol. 29. No. 4. pp 379 – 382.
5. Ramesh C. Phutela, K.S. Pitzer // Jour. Chem. & Eng. Data. 1986. Vol. 31. No. 3. pp. 320.
6. Carton A., Sobron F., Bolado S., Tabares J. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1994. Vol. 39, No. 4.
7. Sanchez M.M., Dominguez B., Raposo R. R., Vivo A. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1994. Vol. 39. No. 3. pp 453 – 456.
8. Rard J.A., Miller D.G. // Journal of Chemical & Engineering Data. 1981. Vol. 26, No. 1. pp 33.
9. Azizov N.D., Akhundov T.S. // High Temperature. Vol. 38. No. 2. 2000. pp. 203-209.

**SULU MƏHLULLARINDA NATRIUM SULFATININ PARSIAL VƏ
ZƏNNEDİCİ MOL HƏSMLƏRİNİN TERMİK ƏMSALLARI**

ƏZİZOV N.C., ƏLİYEV N.M.

Təcrübi nəticələr əsasında natrium sulfatının sulu məhlullarının zənnedicisi və parsial mol həsmlərinin (25-300)°C, 10 və 40 MPa, 0.088-1.116 mol/kg H₂O hesablanması aparılmışdır.

**THE THERMAL COEFFICIENTS OF PARTIAL AND APPARENT MOLAR
VOLUMES OF SODIUM SULPHATE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

AZIZOV N. J., ALIYEV N.M.

On the basis of experimental data the apparent and partial molar volumes and their thermal coefficients are calculated at (25-300)°C, 10 and 40 MPa, 0.088-1.116 mol/kg H₂O. The dependences of partial characteristics at temperature and pressure are determined.