

И. С. ГАЛИНКЕР и В. И. КОРОБКОВ

О РАВНОВЕСИИ В СИСТЕМАХ СОЛЕВОЙ РАСПЛАВ — ВОДЯНОЙ ПАР

СИСТЕМЫ $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 22 IX 1951)

Изучение растворов в области высоких температур и давлений представляет исключительный интерес как для теории, так и для практики. Целью настоящей работы являлось изучение равновесий в системах солевой расплав — водяной пар. В качестве первых объектов мы взяли расплавленные едкие щелочи NaOH и KOH . Применение расплавленной щелочи как растворителя для воды позволило широко варьировать молярные доли щелочи и воды.

Опыты производились в специально сконструированной бомбе из нержавеющей стали с самоуплотняющимся затвором (см. рис. 1). Навеска едкой щелочи и воды помещалась в никелевой пробирке в бомбу, которая затем герметично закрывалась, соединялась с манометром и погружалась в термостат. Получавшаяся при высоких температурах гетерогенная система солевой расплав — водяной пар изучалась с помощью политермического метода. В процессе наблюдения фиксировалось по показаниям манометра изменение давления водяных паров в системе в связи с постепенным изменением температуры. Этот метод, несмотря на свою простоту, оказался вполне приемлемым. При точности манометра ± 1 атм. ошибка в содержании воды в расплаве не превышала $0,5\%$. Зная свободный объем

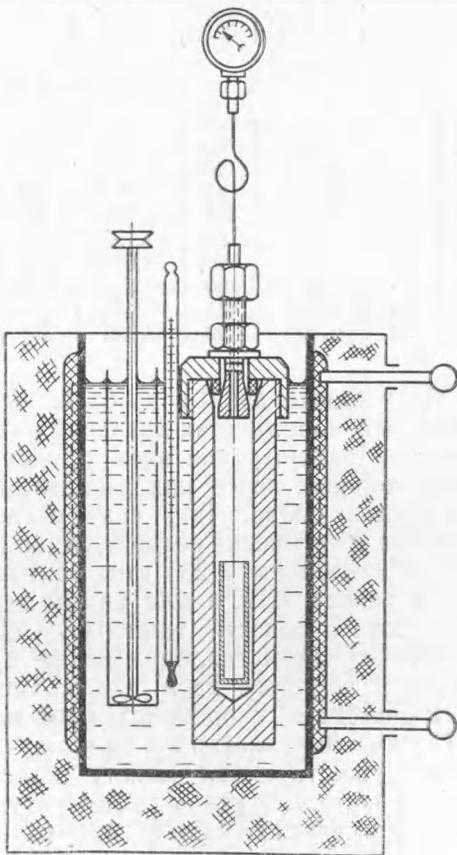


Рис. 1

бомбы, давление паров и температуру, можно рассчитать количество воды в парообразной фазе, а следовательно, и в расплаве. Последнее, очевидно, при условии полной герметичности будет равно разности между общим количеством воды и количеством воды в парообразной фазе. Последнее определялось по табличным данным для перегретого

водяного пара. Результаты наших измерений приведены в табл. 1, где P — давление водяного пара в кг/см², а γ — молярная доля воды в солевом расплаве.

Таблица 1

Молярные доли воды в расплаве

№ п/п тов	300°		350°		374°		420°		460°	
	P	γ								

Системы NaOH — H₂O

1	5	0,255	15	0,228	15	0,200	20	0,195	20	0,180
2	20	0,463	40	0,423	50	0,415	45	0,390	60	0,343
3	30	0,566	60	0,548	75	0,534	90	0,530	—	—
4	40	0,660	75	0,630	100	0,630	120	0,630	130	0,595
5	50	0,741	80	0,650	105	0,650	—	—	—	—
6	55	0,770	100	0,745	120	0,700	140	0,692	170	0,675
7	60	0,818	110	0,765	135	0,747	160	0,740	210	0,725
8	70	0,890	120	0,867	170	0,857	180	0,780	235	0,750
9	75	0,923	140	0,900	185	0,900	210	0,825	—	—
10	80	0,955	015	0,940	—	—	—	—	—	—

Системы KOH — H₂O

1	—	—	—	—	5	0,490	5	0,430	10	0,430
2	5	0,575	5	0,540	10	0,540	10	0,500	15	0,480
3	10	0,632	10	0,580	15	0,580	25	0,580	35	0,575
4	20	0,705	30	0,690	30	0,650	—	—	—	—
5	30	0,762	45	0,745	60	0,745	80	0,738	100	0,720
6	40	0,812	60	0,795	80	0,795	100	0,770	130	0,757
7	60	0,895	80	0,857	110	0,855	150	0,840	190	0,825
8	65	0,915	100	0,915	140	0,900	190	0,900	220	0,860
9	75	0,955	125	0,948	155	0,925	—	—	—	—
10	85	0,990	150	0,982	180	0,960	—	—	—	—

Полученные данные изображены графически на рис. 2 в виде ряда изотерм в координатах давление водяного пара — молярные доли воды в плаве. Рассмотрение этих кривых показывает, что величина упругости водяных паров над расплавом заметно сказывается на содержании воды в плаве. Так, если расплавленный едкий натр при 460° является практически безводным (содержание воды не превышает 0,1%), то под давлением в 235 атм. молярная доля воды в расплаве оказывается равной 0,75, а для едкого кали при тех же условиях даже 0,88. Итак, хотя в области температур 400—460° едкий натр и едкий кали при атмосферном давлении являются безводными расплавами, но при давлении водяного пара около 200 атм. расплавы становятся водными системами с преобладанием молярной доли воды.

Полученные изотермы дают путь для энергетической трактовки связи, существующей между молекулами расплавленной щелочи и жидкой воды при данных температурах. Мы рассчитывали эту энергию как максимальную работу перехода одного моля воды к расплаву соответствующего состава в изотермическом обратимом процессе. Для расчетов мы пользовались точнейшими опытными PV -диаграммами для воды, приведенными в работе (1). Известно, что любой изотермический и обратимый процесс характеризуется максимальной величиной полезной работы. Избранный нами для расчета цикл состоял из трех ступеней: I — работа изотермического испарения воды; II — работа изотермического расширения водяного пара от давления, отвечающего упругости насыщенного пара над водою, до давления, отвечающего

упругости водяного пара над расплавом; III — работа конденсации водяного пара из газообразной фазы в расплав. Тогда максимальная работа $A_I - A_{II} + A_{III}$.

I и III ступени не вызывали никаких вопросов. Что же касается расчета работы изотермического расширения водяного пара, то здесь мы применили метод графического интегрирования. В каждом отдельном случае мы определяли планиметром площадь на PV -диаграмме, причем верхняя точка кривой отвечала упругости насыщенного пара над чистой водой, все же прочие точки являлись точками для сухого пара. Нижняя точка кривой отвечала упругости водяных паров над расплавом. Но так как состав солевого расплава является величиной переменной (так, при расчете энергии связи для процесса $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ состав в начале процесса будет $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в конце $\text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), то при расчетах мы пользовались средними логарифмическими значениями упругостей пара до и после присоединения воды.

Приводим пример одного из расчетов: расчет энергии связи для процесса $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $t = 350^\circ$. Упругость насыщенного пара при данной температуре $P_0 = 168,6$ атм. Из рис. 2 находим, что давление водяного пара над расплавом состава $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma = 0,667$) $P_1 = 24$ атм., а для состава $\text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\gamma = 0,750$) $P_2 = 46$ атм. Среднее логарифмическое будет $P = 33,8$ атм. При помощи планиметра определяем работу изотермического

расширения $A_{II} = \int_P^{P_0} PdV$ (см.

рис. 3). В приводимом примере $A_{II} = 2050$ кал., работа испарения $A_I = P_0 V_0 = 625$ кал., работа конденсации $A_{III} = PV = 1050$ кал. Значения V и V_0 определялись из таблиц. Максимальная

работа процесса присоединения моля жидкой воды к расплаву $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta F = -A_I - A_{II} + A_{III} = -1625$ кал.

При расчете энергии связи для температур выше 374° (критическая температура воды) приходилось считаться с тем обстоятельством, что

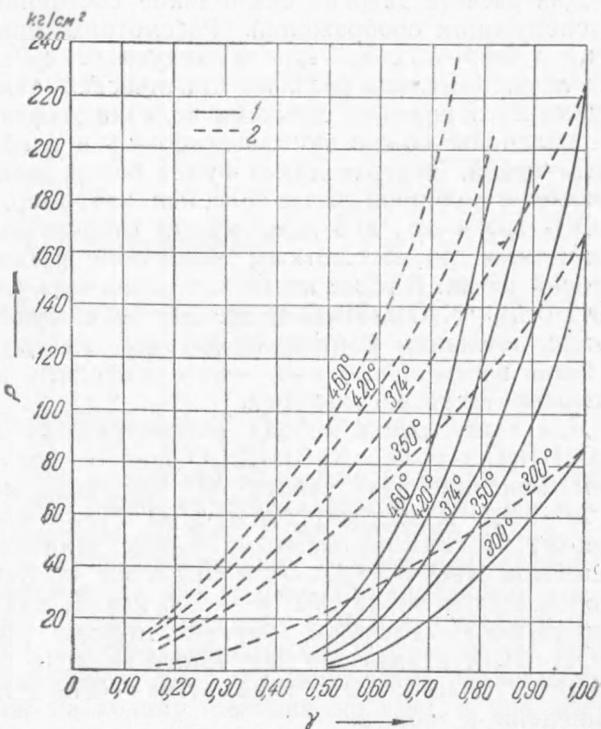


Рис. 2. γP -диаграммы для системы солевой расплав — водяной пар. 1 — изотермы $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 — изотермы $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

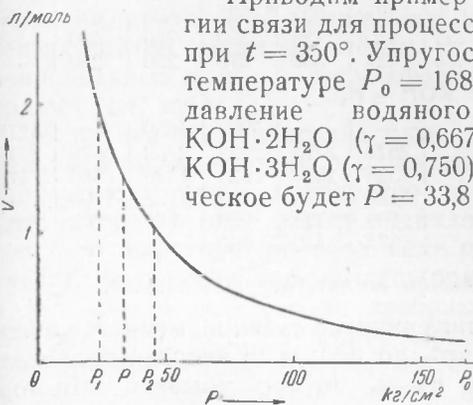


Рис. 3. Изотерма водяного пара для 350°

при таких температурах жидкой воды в обычном понимании не существует. Перед нами встал вопрос о выборе какого-то исходного состояния воды для расчетов.

Для расчета энергии связи такое состояние однозначно вытекает из следующих соображений. Рассмотрим приведенные в табл. 2 величины энергии связи для исследуемых систем. Из них видно, что для любого состава расплава критическая температура не отмечается какими-либо резкими скачками величин энергии связи. Таким образом, эти величины можно экстраполировать и в область температур выше критической. Экстраполяция будет более рискованной для расплавов с большой молярной долей соли, как, например, $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др., ибо даже малые относительные ошибки приведут к заметным по абсолютным значениям неточностям в определении энергий связи. В то же время экстраполяция для расплавов $\text{KOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. дает меньшую ошибку, так как абсолютные величины энергии связи здесь малы. Следовательно, экстраполяция здесь применима, если допустить возможность ошибки в несколько десятков калорий.

Для иллюстрации метода рассмотрим расчет энергии связи для $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $t = 420^\circ$. Вначале мы рассчитываем максимальную работу $\Delta F'$ переноса моля воды из расплава $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ к расплаву $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Метод расчета аналогичен предыдущему. Исходными данными здесь являются упругость пара над расплавом $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($P_0 = 210$ атм.) и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P_1 = 82$ атм.). Расчет дает величину $\Delta F' = -700$ кал. К ней присоединяется экстраполяционная величина энергии отрыва моля воды от расплава $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равная 250 кал. Итого энергия связи для $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет $\Delta F = -950$ кал. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Величины энергий связи в калориях

Системы	250° *	300°	350°	374°	420°	460°
Системы $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$						
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3325	2300	2025	1975	2275	2500
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1200	950	800	800	950	1100
$\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	725	625	525	525	525	550
$\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	525	425	350	350	400	—
$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	425	350	275	250	250	—
Системы $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$						
$\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	5900	5650	—	5275
$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2825	2275	2925	2750	2675	2775
$\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1525	1525	1625	1525	1550	1475
$\text{KOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1125	950	1100	1125	1100	1025
$\text{KOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	800	775	900	850	775	725
$\text{KOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	575	550	750	675	—	—

* Для данной температуры расчеты сделаны по литературным данным.

Из табл. 2 видно, что: 1) величина энергий связи не меняется очень заметно с ростом температуры вплоть до 460° и 2) энергия присоединения последующих молекул воды очень быстро убывает, что подтверждает представление об асимметричном расположении молекул воды вокруг ионов в расплаве.

Харьковский сельскохозяйственный институт
им. В. В. Докучаева

Поступило
30 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, 1951.