

УДК 532.77+541.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОРМИАТА НАТРИЯ

канд. хим. наук, доц. П.А. ГАЛУШКОВ, канд. хим. наук, доц. Е.В. МОЛОТОК  
(Полоцкий государственный университет)

*Исследована зависимость плотности водных растворов формиата натрия от концентрации и температуры. Рассчитаны кажущиеся молярные объемы и гидратные числа, парциальные молярные объемы соли и воды, коэффициенты термического расширения растворов формиата натрия.*

**Ключевые слова:** плотность, раствор, формиат натрия, парциальные и кажущиеся молярные объемы, коэффициенты термического расширения растворов.

Изучение объемных свойств растворов имеет большое практическое и теоретическое значение, т.к. данные о плотностях и коэффициентах термического расширения широко используются в различных технических и технологических расчетах, а также позволяют сделать определенные выводы о характере взаимодействия между его составными частями [1–7].

**Описание метода.** В качестве объекта исследования в настоящей работе выбраны водные растворы формиата натрия. Этот выбор обусловлен, с одной стороны, интересом к изучению свойств растворов солей органических кислот, а с другой – получением необходимых для технических расчетов характеристик растворов формиата натрия, который применяется в кожевенной, текстильной промышленности, в нефтедобыче, фармацевтике, сельском хозяйстве, строительстве [8]. В литературных источниках данные по объемным свойствам водных растворов формиата натрия носят ограниченный характер [9; 10].

В данной работе приводятся результаты измерения плотности водных растворов формиата натрия в интервале температур 283...318 К и концентраций 5,14...39,79% ( $\omega_2$  масс.).

Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную воду и формиат натрия квалификации «х. ч.». Плотность растворов определяли пикнометрическим методом при температурах 283, 288, 298, 303, 308, 313, 318 К. Термостатирование проводили с точностью  $\pm 0,05$  К. Пикнометры взвешивали с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  г.

Экспериментальные значения плотности ( $\rho$ ) растворов формиата натрия приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Значения плотности водных растворов формиата натрия в зависимости от массовой концентрации (%) и температуры (К)

$\omega_2, \%$	T, K						
	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
5,14	1,0338	1,0324	1,0292	1,0275	1,0259	1,024	1,0225
10,19	1,0675	1,0653	1,0618	1,0598	1,0578	1,0556	1,0536
15,26	1,1019	1,1	1,095	1,0929	1,0907	1,0883	1,086
20,49	1,1383	1,1358	1,1306	1,1282	1,1257	1,1232	1,1204
25,33	1,173	1,1703	1,1648	1,1624	1,1598	1,1569	1,1543
30,36	1,21	1,2071	1,2013	1,1985	1,1958	1,1926	1,1899
39,79	1,2817	1,2786	1,2724	1,2692	1,2662	1,2631	1,2599

На основании экспериментальных данных определены кажущиеся молярные объемы ( $\Phi$ ) формиата натрия по формуле [11]

$$\Phi = \frac{1000 \cdot (\rho_0 - \rho)}{C_2 \cdot \rho_0} + \frac{M_2}{\rho_0}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность раствора формиата натрия;

$\rho_0$  – плотность воды;

$M_2$  – молярная масса формиата натрия;

$C_2$  – молярная концентрация раствора формиата натрия.

Проведенный регрессионный анализ полученных данных с помощью табличного процессора Microsoft Excel показал линейную зависимость плотности водных растворов формиата натрия

как от концентрации ( $\omega_2$ , масс.%), так и от температуры ( $T$ , К) в изученном интервале. Об этом свидетельствуют значения коэффициентов детерминации, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. – Коэффициенты достоверности аппроксимации (коэффициенты детерминации) для зависимостей плотности раствора формиата натрия  $\rho$  от  $\omega_2$  и  $T$

$\omega_2$ , %	5,14	10,19	15,26	20,49	25,33	30,36	39,79
$R^2(T, K)$	0,9991	0,9989	0,9994	0,9998	0,9997	0,9998	0,9999
$T$ , К	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$R^2(\omega_2)$	0,9993	0,9992	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990

Примечание.  $R^2(\omega)$  – для уравнения  $\rho = A \cdot \omega_2 + B$ ;  $R^2(T)$  – для уравнения  $\rho = A' \cdot T + B'$ .

Значения кажущихся молярных объемов формиата натрия приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Кажущиеся молярные объемы формиата натрия в воде при различных температурах и концентрациях

$T$ , К \ $\omega_2$ , %	$\Phi \cdot 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup>						
	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
5,14	24,39	25,37	26,76	27,12	27,09	27,17	27,09
10,19	25,93	26,57	27,40	27,74	27,95	28,16	27,95
15,26	26,68	27,15	28,22	28,47	28,68	28,88	28,68
20,49	27,60	28,08	28,88	29,13	29,36	29,53	29,36
25,33	28,35	28,76	29,43	29,62	29,81	30,02	29,81
30,36	29,09	29,44	30,01	30,23	30,40	30,61	30,40
39,79	30,42	30,68	31,12	31,31	31,46	31,60	31,46

Из таблицы 3 следует, что кажущиеся молярные объемы формиата натрия в воде с увеличением массовой доли соли в растворе от 5,14 до 39,79% в интервале температур от 283,15 К до 298,15 К уменьшаются с 24,7 до 16,3%; начиная от 303,15 К это изменение остается практически постоянным. Вероятно, это свидетельствует о некоторой стабилизации структурных изменений при дальнейшем повышении температуры.

С помощью регрессионного анализа нами установлено, что кажущиеся молярные объемы формиата натрия в воде с более высокой точностью воспроизводятся расширенным уравнением Мэссона для шкалы массовых долей [12]

$$\Phi = \Phi_0 + A \cdot \omega_2^{0,5} + B \cdot \omega_2. \quad (2)$$

В таблице 4 приведены коэффициенты  $\Phi_0$ ,  $A$  и  $B$  этого уравнения, а также коэффициенты детерминации для этой зависимости.

Таблица 4. – Параметры  $\Phi_0$ ,  $A$ ,  $B$  и коэффициенты детерминации для уравнения (3)

$T$ , К	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\Phi_0$	21,67	23,51	25,49	26,06	25,44	25,17	25,44
$A$	11,64	6,86	3,56	2,49	6,18	8,25	6,18
$B$	3,41	7,12	8,5	9,23	5,26	2,99	5,26
$R^2$	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

В работе [12] В.П. Королев предложил использовать объемные свойства растворов солей для исследования их гидратации. Его методика позволяет рассчитать гидратные числа, используя формулу

$$n = \frac{\Phi - V_{in}}{\Delta V_h}, \quad (3)$$

где  $V_{in} = \Phi_0 + A + B$ ;  $V_h = -(M_1 / M_2) \cdot (0,5A + B)$ ;

$M_1$  и  $M_2$  – молярные массы воды и формиата натрия соответственно.

С использованием данных таблиц 3 и 4 по формуле (3) рассчитаны гидратные числа формиата натрия, приведенные в таблице 5.

Таблица 5. – Гидратные числа формиата натрия в растворах при различной температуре и их молярности ( $C_m$ )

$C_m$ , моль/кг	$n$						
	283,15 К	288,15 К	298,15 К	303,15 К	308,15 К	313,15 К	318,15 К
0,7966	5,0	4,6	4,1	3,9	3,9	3,9	3,9
1,6685	4,1	3,9	3,6	3,5	3,4	3,3	3,4
2,6473	4,0	3,8	3,4	3,3	3,3	3,2	3,3
3,7887	3,7	3,5	3,2	3,1	3,0	3,0	3,0
4,9881	3,9	3,7	3,4	3,3	3,2	3,1	3,2
6,4115	3,9	3,7	3,4	3,3	3,2	3,1	3,2
9,7202	2,9	2,8	2,6	2,5	2,5	2,4	2,5

Как видно из таблицы 5, гидратные числа закономерно уменьшаются с увеличением концентрации соли, что можно связать с уменьшением количества свободных молекул воды в растворе. Уменьшение гидратных чисел с увеличением температуры объясняется разрушением структурных образований из-за усиления теплового движения частиц. Выше температуры 303,15 К эти разрушения, по-видимому, стабилизируются, о чем свидетельствует наблюдаемое равенство гидратных чисел при одинаковых концентрациях в интервале температур 303,15 – 318,15 К.

Для выявления вклада соли и растворителя в свойства раствора нами были рассчитаны парциальные молярные объемы формиата натрия  $\bar{V}_2$  и воды  $\bar{V}_1$  с помощью формул, предложенных Дж. Ньюменом [13]:

$$\bar{V}_2 = \frac{M_2 - \frac{d\rho}{dc}}{\rho - c \cdot \frac{d\rho}{dc}}, \quad (4)$$

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho - c \cdot \frac{d\rho}{dc}}, \quad (5)$$

где  $\rho$  – плотность раствора;  
 $c$  – молярная концентрация раствора;

$\frac{d\rho}{dc}$  – производная.

Данные по вкладу соли и растворителя в свойства раствора приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. – Парциальные молярные объемы формиата натрия в воде при различных его концентрациях (молярных долях  $X_2$ ) и температурах (К).

$X_2 T, K$	$\bar{V}_2 \cdot 10^3, \text{ л/моль}$						
	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,01414	26,94	27,36	28,19	28,37	28,67	29,00	29,37
0,02916	27,92	28,29	28,99	29,16	29,44	29,73	30,06
0,04548	28,92	29,24	29,84	29,99	30,23	30,49	30,77
0,06384	30,00	30,27	30,74	30,88	31,09	31,30	31,53
0,08239	31,03	31,24	31,59	31,70	31,88	32,06	32,23
0,10347	32,10	32,26	32,48	32,58	32,72	32,87	32,99
0,14891	34,07	34,13	34,14	34,22	34,29	34,37	34,40

Как видно из таблицы 6, при всех температурах с увеличением молярной доли соли происходит увеличение парциальных молярных объемов формиата натрия. При этом степень этого увеличения снижается с возрастанием температуры (с 26,5% при 283,15 К до 17,1% при 318,15 К). Чувствительность к повышению температуры с увеличением концентрации соли от 0,01414 до 0,14891 молярных долей понижается с 9% при 283,15 К до 1% при 318,15 К. Это свидетельствует о характере происходящих структурных изменениях в системе – разрушении структуры воды за счет процессов гидратации с образованием гидратированных ионов и одновременным усилением теплового движения частиц с увеличением температуры. Эти явления оказывают определенное влияние на характер изменения величин парциальных молярных объемов как формиата натрия, так и воды.

Таблица 7. – Парциальные молярные объемы воды в растворах формиата натрия при различных его концентрациях (молярных долях  $X_2$ ) и температурах (К)

$X_2, T, K$	$\tilde{V}_1 \cdot 10^3, \text{ л/моль}$						
	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0,01414	17,97	17,99	18,03	18,06	18,08	18,11	18,14
0,02916	17,95	17,96	18,00	18,04	18,06	18,09	18,12
0,04548	17,90	17,92	17,98	18,01	18,03	18,06	18,09
0,06384	17,84	17,87	17,93	17,96	17,99	18,02	18,05
0,08239	17,76	17,79	17,86	17,89	17,92	17,96	17,99
0,10347	17,66	17,69	17,77	17,81	17,84	17,88	17,92
0,14891	17,36	17,41	17,52	17,57	17,61	17,66	17,71

Сравнение характера изменения парциальных молярных объемов воды в растворе с изменением концентрации соли и температуры показывает (см. таблицу 7), что при увеличении концентрации (в молярных долях) от  $X_2 = 0,01414$  до  $0,14891$   $\tilde{V}_1$  уменьшается всего на 1% (с 3,4% до 2,4%), а при увеличении температуры от 283,15 до 318,15 К увеличивается примерно на 1% ( $X_2 = 0,01414$  до  $0,14891$ ).

Таким образом, проведенное сравнение, которое можно также проиллюстрировать рисунком 1, свидетельствует о более сильном влиянии соли на происходящие процессы, связанные со структурными изменениями в растворе.

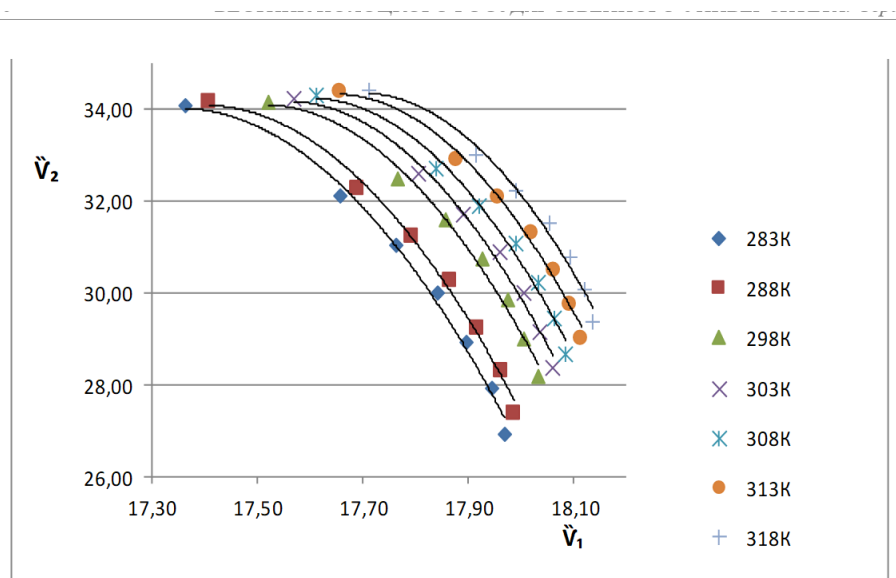


Рисунок 1. – Взаимная зависимость парциальных молярных объемов воды и соли в растворе

Крестов Г.А. [14] предложил ввести для парциальных молярных величин своеобразный коэффициент активности  $\Upsilon$ , равный отношению парциального молярного свойства рассматриваемого компонента в идеальном растворе к его молярному свойству в реальном:

$$\Upsilon = \frac{\bar{V}_2^0}{\Phi_2} = \frac{\Phi_0}{\Phi_2}, \quad (6)$$

где  $\bar{V}_2^0$  – парциальный молярный объем формиата натрия в идеальном растворе ( $\omega_2 = 0$ ), равный параметру  $\Phi_0$  в уравнении (2);

$\Phi_2$  – кажущийся молярный объем формиата натрия в воде.

Эти коэффициенты активности являются мерой отклонения свойства компонента в реальном растворе по отношению к идеальному. Как видно из рисунка 2, различие увеличивается с повышением концентрации соли. Это связано с возрастанием, с одной стороны, эффекта разрушения первоначальной структуры растворителя, а с другой – с процессами гидратации ионов, приводящими к некоторому упорядочению структуры раствора. Повышение температуры сглаживает это различие.

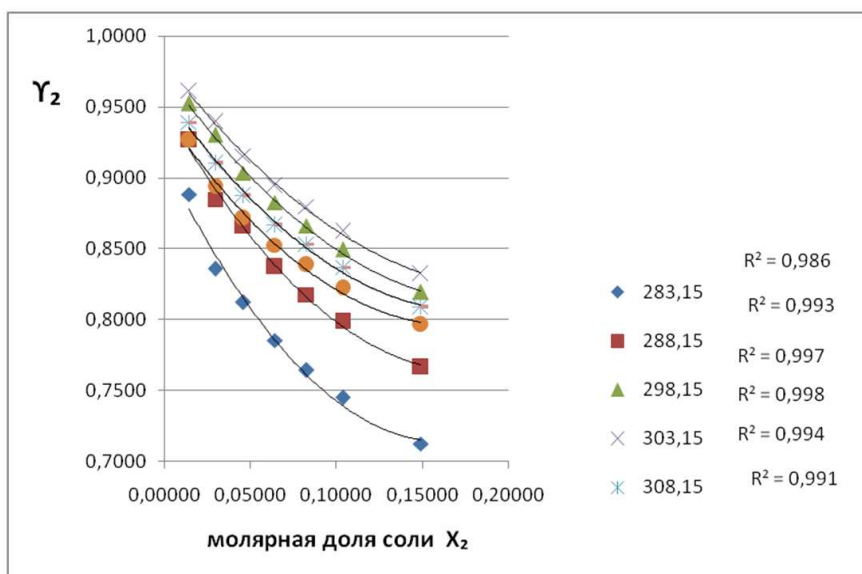


Рисунок 2. – Зависимость коэффициента активности  $\Upsilon_2$  от молярной доли формиата натрия в водном растворе

В работе [15] также отмечается факт влияния на структуру растворителя не только интенсивности теплового движения его молекул, но и соли в процессе образования раствора. Это проявляется в концентрационной и температурной зависимости коэффициентов термического расширения растворов, которые рассчитываются по формуле [15]

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}. \quad (7)$$

В таблице 8 приведены значения  $\alpha$  для водных растворов формиата натрия в интервале температур 283,15...318,15 К.

Таблица 8. – Значения коэффициентов термического расширения водных растворов формиата натрия при различных концентрациях и температурах

$\omega^2, \%$	$T, K$	$\alpha \cdot 10^5, K^{-1}$						
		283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
5,14		31,63	31,67	31,77	31,82	31,87	31,93	31,98
10,19		36,81	36,89	37,01	37,08	37,15	37,23	37,30
15,26		41,56	41,64	41,83	41,91	41,99	42,08	42,17
20,49		44,63	44,73	44,93	45,03	45,13	45,23	45,34
25,33		45,44	45,54	45,76	45,85	45,96	46,07	46,18
30,36		47,52	47,63	47,86	47,98	48,08	48,21	48,32
39,79		48,53	48,65	48,88	49,01	49,12	49,24	49,37

Характер зависимости коэффициентов термического расширения водных растворов формиата натрия от концентрации и температуры представлен на рисунке 3.

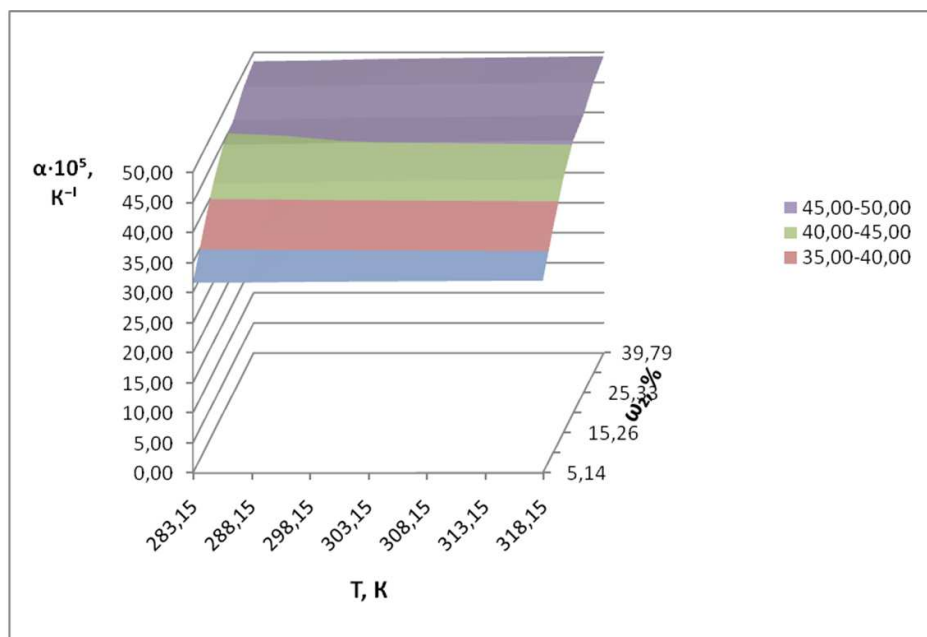


Рисунок 3. – Зависимость коэффициентов термического расширения водных растворов формиата натрия от концентрации и температуры

Для исключения маскирующего влияния собственных масс молекул растворителя, согласно [15], для определения характера влияния электролита на объемные свойства растворов целесообразно использовать вместо  $\alpha$  разность:

$$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha, \quad (9)$$

где  $\alpha_1$  – коэффициент термического расширения растворителя.

Коэффициенты термического расширения воды, необходимые для проведения расчета  $\Delta\alpha$  по формуле (9), получены с использованием значений ее плотности в температурном интервале (283,15K – 318,15K), взятые из литературного источника [16]. Данные представлены в таблице 9.

Таблица 9. – Значения плотности воды и ее коэффициент термического расширения при различных температурах

T, K	283,15	288,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\rho$ , кг/л	0,99973	0,99913	0,99707	0,99567	0,99406	0,99224	0,99025
$\alpha \cdot 10^5$ , K <sup>-1</sup>	33,16	38,18	48,29	53,38	58,50	63,64	68,82

На рисунке 4 приведена зависимость  $\Delta\alpha$  от молярной доли формиата натрия  $X_2$  для изученного интервала температур.

Величина  $\Delta\alpha$  для водных растворов формиата натрия отрицательна при некоторых концентрациях соли (при температурах 283,15, 288,15 и 298,15 K). Подобный ход зависимости авторы работы [15] связывают с преобладающим влиянием эффекта разрыва межмолекулярных связей в исходной структуре воды при введении в раствор соли. Дальнейшему повышению температуры соответствуют положительные значения  $\Delta\alpha$ , т.к.  $\alpha_0 > \alpha$ . Кроме этого, по мере возрастания молярной доли формиата натрия наблюдается тенденция к достижению предельного значения  $\Delta\alpha$ . Она проявляется при всех температурах.

Относительное возрастание коэффициента термического расширения в 5,14%-ном растворе формиата натрия с увеличением температуры от 283,15 K до 318,15 K составляет всего 1,1%, а в 39,79%-ном только около 1,7% (см. таблицу 8). В чистой воде в этом же диапазоне температур относительное возрастание коэффициента термического расширения составляет 107,5% (см. таблицу 9). Это связано с более

сложными процессами, протекающими в растворах. Если в чистой воде с увеличением температуры происходит только разрушение ажурной структуры воды (разрыв водородных связей), то при образовании раствора картина значительно усложняется. При образовании раствора идет разрыв водородных связей не только за счет усиления теплового движения, но и за счет процессов гидратации, одновременно появляются гидратированные ионы, взаимодействующие между собой и создающие новые структурные элементы в растворе.

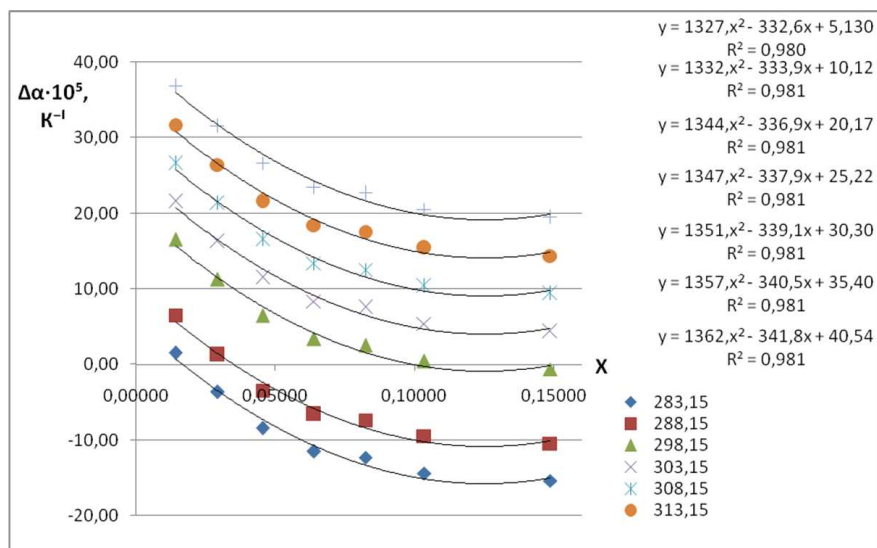


Рисунок 4. – Зависимость  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha$  от молярной доли формиата натрия в водном растворе

#### Выводы.

1. Исследована зависимость плотности водных растворов формиата натрия от температуры и концентрации.
2. На основании экспериментальных данных рассчитаны кажущиеся молярные объемы и гидратные числа формиата натрия, парциальные молярные объемы формиата натрия и воды, коэффициенты активности – меры отклонения свойства формиата натрия в реальном растворе по отношению к идеальному, коэффициенты термические расширения растворов.
3. Характер наблюдаемых зависимостей полученных характеристик от концентрации формиата натрия и температуры рассмотрен с позиции происходящих в растворе структурных изменений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пак Чжон Су. Закономерность в изменении объемных свойств растворов электролитов / Пак Чжон Су, И.Н. Максимова // Укр. хим. журн. – 1983. – Т. 49. – С. 508–511.
2. Носова, Т.А. Об использовании данных по плотности для суждения о структуре водных растворов электролитов / Т.А. Носова, О.Я. Самойлов // Журн. структур. химии. – 1961. – Т. 2, № 5. – С. 604.
3. Рейхардт, А.А. Зависимость между плотностью растворов электролитов и их молярной концентрацией / А.А. Рейхардт // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 7. – С. 437.
4. Dunn, L.A. Apparent molar volumes of electrolytes. Part 1 : Some 1–1, 1–2, 2–1, 3–1 electrolytes in an aqueous solution at 25 °C / L.A. Dunn / Faraday Soc. – 1966. – 62. – P. 2348–2354.
5. Dunn, L.A. Apparent molar volumes of electrolytes. Part 2 : 1–1 electrolyte in an aqueous solution at 25 °C. L.A. / L.A. Dunn / Faraday Soc. – 1968. – 64. – P. 1898–1903.
6. Dunn, L.A. The apparent molar volumes of electrolytes. Part 3 : Some electrolytes 1-1 and 2-1 in aqueous solution at 0, 5, 15, 35, 45, 55 and 65 °C / L.A. Dunn / Faraday Soc. – 1968. – 64. – P. 2951–2961.
7. Changes in Apparent Molar Water Volume and DKP Solubility Yield Insights on the Hofmeister Effect / Alexander Y. Payumo, R. Michael Huijon, Deauna D. Mansfield, Laurel M. Belk, Annie K. Bui, Anne E. Knight, Daryl K. Eggers\* // J. Phys. Chem., B. – 2011. – 115(49). – P. 14784–14788.
8. Электронный источник (2019): [http://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/sodium\\_formate.html](http://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/sodium_formate.html).
9. Blukhra, R.I. Solute-Solvent Interaction in Solutions of Sodium Formate in Water and Aqueous Ethyl Formate / R.I. Blukhra, P.C. Verma // J. Indian. Chem. Soc. – 1977. – v/LIV, № 12. – P. 1129–1135.
10. Новый справочник химика и технолога / под ред. акад. РАЕН, проф., д-ра хим. наук С.А. Симановой. – СПб. : Профессионал, 2006. – 838 с.
11. Volker, N. Partial Molar and Effective ionic radius of the  $\text{TcO}_4^-$  ion in aqueous solution / Neck Volker, Basil Kanellakopoulos // Radiochem. Acta. – 1987. – 42, № 3. – P. 135–137.

12. Королев, В.П. Объемные свойства и гидратные числа хлорида и нитрата аммония в растворе. Структурно-термодинамический анализ / В.П. Королев // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 493–499.
13. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы : [пер. с англ.] / Дж. Ньюмен ; под ред М.Ж. Чизмаджева. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
14. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л. : Химия, 1973. – С. 102–103.
15. Крунчак, Е.Г. Изучение плотности системы иодид натрия – изобутанол с помощью математического метода планирования эксперимента / Е.Г. Крунчак, Б.С. Крумгальз, Ю.И. Полесова // Тр. III конф. по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. – Горький : ГПН, 1973. – С. 100–104.
16. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Изд. десятое, испр. и доп. – СПб. : Иван Федоров, 2003. – С. 15.

Поступила 14.01.2020

## INVESTIGATION OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF BULK PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM FORMATE

*P. HALUSHKOV, E. MOLOTOK*

*The dependence of the density of aqueous solutions of sodium formate on the concentration and temperature is studied. Apparent molar volumes, partial molar volumes, and thermal coefficients of volumetric expansion of sodium formate solutions are calculated.*

**Keywords:** *density, solution, sodium formate, partial and apparent molar volumes, thermal coefficients of volumetric expansion of solutions.*