

**ОПИСАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ СПИРТОВЫХ (ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ)  
И ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ СОЛИ-ЭЛЕКТРОЛИТА  
ИОДИДА НАТРИЯ**

Т.Е. Ахапкина<sup>1</sup>

tatevg@muctr.ru

А.А. Гуров<sup>2</sup>

aagurov@bmstu.ru

С.Н. Соловьев<sup>1</sup>

snsol@muctr.ru

С.В. Кожевникова<sup>1</sup>

koz\_s\_v@muctr.ru

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

---

**Аннотация**

В высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой при температуре 298,15 К измерены теплоемкости растворов соли-электролита иодида натрия NaI в изопропиловом спирте и в его смесях с водой, содержащих 10, 20 и 40 % (масс.) последней, при различных моляльных концентрациях самой соли-электролита. Вычисленные значения кажущейся теплоемкости соли-электролита обработаны с использованием модели ионной ассоциации, предполагающей существование равновесия в растворах между ионами и ионными парами одного вида. Найденные значения констант ассоциации позволяют предсказывать экспериментально неизмеренные значения теплоемкости, совпадающие в пределах погрешности с экспериментальными. Показано, что концентрационная зависимость кажущейся теплоемкости соли электролита в широком интервале значений ее моляльных концентраций в растворе удовлетворительно описывается моделью ионной ассоциации

**Ключевые слова**

*Кажущаяся теплоемкость электролита, модель ионной ассоциации, константа ассоциации, концентрационная зависимость теплоемкости*

Поступила 07.12.2020

Принята 25.01.2021

© Автор(ы), 2021

---

**Введение.** На примере нескольких водных и неводных систем в работе [1] продемонстрирована принципиальная возможность описания концентрационной зависимости кажущейся теплоемкости растворов соли-электролита в широком интервале значений ее моляльных концентраций на основе модели ионной ассоциации. Рассчитанные по полученным математическим

зависимостям значения констант ассоциации совпали со значениями, найденными экспериментально по результатам измерения энтальпий разбавления растворов [1]. Следует отметить, что при обработке значений энтальпий разбавления применена теория Дебая — Хюккеля во втором приближении, в то время как при обработке значений теплоемкости никакие теоретические положения не были использованы.

В работе поставлена задача проанализировать возможности предсказания значений теплоемкости без их экспериментального определения. Для каждой исследованной системы, по части экспериментальных данных, определена константа ассоциации  $K_{\text{асс}}$ . Затем по ней рассчитаны значения степеней диссоциации  $\alpha$  ионных пар для тех моляльных концентраций соли-электролита, теплоемкости которых не участвовали в обработке. Далее вычислены значения теплоемкости, которые и сравнивались с экспериментально найденными значениями.

**Экспериментальная часть.** Образец препарата иодида натрия NaI приготавливали из кристаллогидрата этой соли состава  $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (марка «х.ч.») путем удаления у нее воды. Обезвоживание осуществляли сначала при температуре 130 °С в течение 2 ч, а затем при температуре 60 °С и пониженном давлении в течение 4 ч. Полученный образец содержал не более 0,02 % (масс.) воды; концентрацию последней в нем определяли титрованием вручную по методу Фишера с погрешностью, не превышающей 0,01 % (масс.). Обезвоженный таким способом образец иодида натрия NaI хранили в сухом боксе над открытой поверхностью  $\text{P}_4\text{O}_{10(\text{к})}$ . В работе также использовали хлорид калия KCl марки «х.ч.», предварительно высушенный в условиях пониженного давления.

Применяемый в экспериментах в качестве органического растворителя изопропиловый спирт  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  (изопропанол, пропанол-2) имел марку «х.ч.». Его выбор обусловлен тем, что он смешивается с водой, которая является хорошим растворителем галогенидов щелочных металлов. Изопропиловый спирт дополнительно подвергали перегонке над молекулярными ситами марки 4 Å; содержание воды в перегнанных образцах также определяли титрованием по методу Фишера, оно не превышало 0,05 % (масс.) и учитывалось при приготовлении смешанных (водно-спиртовых) растворителей с различной массовой долей в них воды.

Выбор электролитной системы, т. е. соли-электролита, обусловлен тем, что для нее известны термодинамические характеристики ассоциации в растворах, найденные по результатам измерения энтальпий их разбавления [2, 3].

Термохимические измерения выполняли в герметичном высокочувствительном калориметре с изотермической оболочкой [4–6], имевшем термометрическую чувствительность не менее  $2 \cdot 10^{-5}$  К, калориметрическую чувствительность не менее 0,02 Дж. Температура изотермической оболочки поддерживалась постоянной с погрешностью не более  $\pm 0,005$  К. Калориметрическая жидкость перемешивалась с использованием магнитной мешалки.

Термометр калориметрической установки — полупроводниковый термометр сопротивления (термистор) — был откалиброван по образцовому ртутному термометру; установлено, что температуре 298,15 К соответствует сопротивление 10 030 Ом. Температурный коэффициент сопротивления термометра  $K_T = 350 \pm 3$  Ом/К.

В качестве примера, иллюстрирующего условия проведения калориметрических экспериментов, в табл. 1 сведены результаты определения при температуре 298,15 К теплового значения  $W$  калориметра, заполненного водой и водным раствором KCl молярной концентрации  $C_m = 0,4553$  моль/кг.

Таблица 1

**Результаты определения при температуре 298,15 К теплового значения  $W$  калориметра, заполненного водой и водным раствором KCl**

Начальная температура калориметрического эксперимента $t_0$ , Ом*	Поправка на теплообмен $\delta$ , Ом	Исправленный (с учетом поправки на теплообмен) подъем температуры $-\Delta R_{\text{в}}$ , Ом	Количество теплоты $Q$ , введенной в калориметр электрическим способом, Дж	Тепловое значение калориметра $W$ , Дж/Ом
1	2	3	4	5
<i>Вода <math>H_2O</math> (<math>m_{H_2O} = 200</math> г; <math>\sigma = 0,004</math> Дж/Ом; <math>\sigma t_{0,05} = 0,01</math> Дж/Ом)</i>				
142,17	0,94	22,93	70,18	3,061
100,36	-0,87	22,88	69,27	3,027
86,49	-2,15	22,15	67,39	3,043
120,78	-0,19	21,61	65,94	3,052
132,97	0,45	23,88	72,37	3,031
147,76	1,02	23,33	70,86	3,037
120,82	0,14	22,60	68,79	3,044
<i>Водный раствор KCl (<math>C_m \text{ KCl} = 0,4553</math> моль/кг; <math>m_p = 216</math> г; <math>\sigma = 0,003</math> Дж/Ом; <math>\sigma t_{0,05} = 0,008</math> Дж/Ом)</i>				
156,74	3,18	21,33	66,29	3,108
144,29	2,76	21,66	67,44	3,114

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
<i>Водный раствор KCl (<math>C_m \text{ KCl} = 0,4553</math> моль/кг; <math>m_p = 216</math> г; <math>\sigma = 0,003</math> Дж/Ом; <math>\sigma t_{0,05} = 0,008</math> Дж/Ом)</i>				
100,16	-1,04	22,60	70,57	3,123
132,63	2,14	21,92	68,38	3,119
120,60	0,50	21,68	67,75	3,125
108,49	-0,41	22,28	69,22	3,107
* Приведено значение за вычетом 9900 Ом. Для воды H <sub>2</sub> O $W_{cp} = 3,042$ Дж/Ом, для водного раствора KCl $W_{cp} = 3,116$ Дж/Ом.				

Систематическая погрешность определения теплового значения калориметра не превышала 0,05 %. Содержащиеся в табл. 1 данные использовались для расчета теплоемкости «пустого» калориметра (ПК). Для вычисления значения его теплоемкости из работ [7–9] были взяты значения теплоемкости воды и водных растворов KCl. В результате теплоемкость ПК составила  $C_p \text{ ПК} = 227,5 \pm 1,5$  Дж/К.

Проверку надежности работы установки осуществляли измерением при температуре 298,15 К теплоемкости водного раствора KCl молярной концентрации, равной 1,592 моль/кг, и теплоемкости индивидуального изопропилового спирта. Полученные значения сопоставляли с наиболее надежными значениями, взятыми из [7–9]. Соответствующие тепловые значения калориметра приведены в табл. 2 (№ I, II). Там же даны и тепловые значения калориметра, заполненного смешанным растворителем — водно-спиртовыми растворами с различной массовой долей воды (№ IV, VI и VIII), а также растворами иодида натрия NaI в них (№ V, VII и IX) и в индивидуальном изопропиловом спирте (№ III). Следует отметить, что каждое значение является средним, полученным в серии из 5–7 измерений.

Расчет теплоемкости  $C_p$  осуществляли по соотношению

$$C_p = \frac{WK_T - C_p \text{ ПК}}{m},$$

где  $W$  — тепловое значение калориметра;  $K_T$  — температурный коэффициент сопротивления термометра;  $C_p \text{ ПК}$  — теплоемкость ПК;  $m$  — масса содержащейся в калориметре жидкости (раствора, индивидуального или смешанного растворителя).

**Тепловые значения  $W$  калориметра при температуре 298,15 К,  
использованные для расчета констант ассоциации**

Исследуемая система: соль-электролит- растворитель		Молярная концентрация раствора соли- электролита $C_m$ , моль/кг**	Масса жидкости в калори- метре $m$ , г	Тепловое значе- ние калориметра $W$ с исследуемой системой, Дж/Ом
Номер	Обозначение			
I	KCl-H <sub>2</sub> O	1,592	216,0	2,893 ± 0,007
II	*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	–	141,0	1,752 ± 0,012
III	NaI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	0,0500	150,0	1,818 ± 0,005
		0,370	165,0	1,897 ± 0,003
		0,470	165,0	1,885 ± 0,005
		0,599	170,0	1,907 ± 0,003
		1,18	180,0	1,912 ± 0,010
IV	*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 10 % (масс.) H <sub>2</sub> O	–	150,0	1,989 ± 0,018
V	NaI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 10 % (масс.) H <sub>2</sub> O	0,0500	150,0	1,982 ± 0,007
		0,436	160,0	2,007 ± 0,007
		0,542	160,0	1,994 ± 0,007
		0,755	160,0	1,971 ± 0,010
		1,24	163,0	1,912 ± 0,008
VI	*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 20 % (масс.) H <sub>2</sub> O	–	160,0	2,142 ± 0,008
VII	NaI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 20 % (масс.) H <sub>2</sub> O	0,0500	160,0	2,133 ± 0,008
		0,382	170,0	2,164 ± 0,009
		0,621	175,0	2,118 ± 0,010
		0,813	170,0	2,081 ± 0,009
		1,38	170,0	1,977 ± 0,010
VIII	*(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 40 % (масс.) H <sub>2</sub> O	–	175,0	2,510 ± 0,010
IX	NaI-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH с 40 % (масс.) H <sub>2</sub> O	0,0500	175,0	2,499 ± 0,010
		0,287	175,0	2,445 ± 0,010
		0,513	175,0	2,389 ± 0,008
		1,27	180,0	2,259 ± 0,011
		1,46	180,0	2,219 ± 0,008

\* Отсутствует соль-электролит; исследуемая система представляет собой только растворитель (индивидуальный или смешанный).  
\*\* Молярная концентрация приведена с точностью до трех значащих цифр в моль/кг растворителя (индивидуального или смешанного).

Подставив в это соотношение числовые значения соответствующих величин, получили:

– для водного раствора KCl моляльной концентрацией 1,592 моль/кг

$$C_{p \text{ KCl(р)}} = \frac{(2,893 \pm 0,007) \cdot 350 - 227,5}{216,0} = 3,64 \pm 0,03 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}};$$

– для индивидуального изопропилового спирта

$$C_{p \text{ (CH}_3)_2\text{СНОН}} = \frac{1,752 \cdot 350 - 227,5}{141,0} = 2,735 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}.$$

Тогда молярная теплоемкость  $c_p$  последнего составит

$$c_p \text{ (CH}_3)_2\text{СНОН} = 2,735 \cdot 60,09 = 164 \pm 3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Следует отметить, что приведенные окончательные значения теплоемкости исследованных систем рассчитаны с учетом значений погрешностей промежуточных величин.

Значения теплоемкости для этих систем из [7, 9–11]:  $C_{p \text{ KCl(р)}} = 3,647 \pm \pm 0,010 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$  [7, 9, 10];  $c_p \text{ (CH}_3)_2\text{СНОН} = 163 \pm 2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  [11].

Сравнивая рассчитанные значения со значениями из указанных работ, можно сделать следующий вывод: наблюдаются совпадения в пределах погрешности.

**Обработка полученных данных и обсуждение результатов.** Предполагается, что в растворе симметричного электролита (NaI, KCl и др.) в соответствии с простейшей моделью ионной ассоциации существует равновесие между ионами и ионными парами одного вида. Пусть кажущаяся молярная теплоемкость ионизированной части электролита описывается функцией  $\varphi_{\text{ион}}$ , а соответствующей ассоциированной части, т. е. ионных пар, — функцией  $\varphi_{\text{и.п.}}$ . Концентрационной зависимостью этих функций можно пренебречь. Экспериментально измеряются теплоемкости растворов трех моляльных концентраций:  $C_{m1}$ ,  $C_{m2}$  и  $C_{m3}$ , причем  $C_{m1} > C_{m2} \gg C_{m3}$ . Ионным парам в названных растворах соответствуют степени диссоциации  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ . Значение последней степени диссоциации близко к единице.

Для кажущейся молярной теплоемкости  $\varphi$  растворов электролита трех моляльных концентраций можно записать:

$$\varphi_1 = \alpha_1 \varphi_{\text{ион}} + (1 - \alpha_1) \varphi_{\text{и.п.}}; \quad \varphi_2 = \alpha_2 \varphi_{\text{ион}} + (1 - \alpha_2) \varphi_{\text{и.п.}};$$

$$\varphi_3 = \alpha_3 \varphi_{\text{ион}} + (1 - \alpha_3) \varphi_{\text{и.п.}}$$

Изменения кажущейся молярной теплоемкости при переходе от растворов молярных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$  к раствору молярной концентрации  $C_{m3}$  окажутся равными:

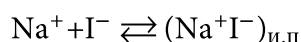
$$\begin{aligned} \varphi_{1-3} &= (\alpha_1 - \alpha_3) \varphi_{\text{ион}} + (\alpha_3 - \alpha_1) \varphi_{\text{и.п.}} = \\ &= (\alpha_3 - \alpha_1)(\varphi_{\text{и.п.}} - \varphi_{\text{ион}}) \approx (1 - \alpha_1) \Delta\varphi; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\varphi_{2-3} = (\alpha_2 - \alpha_3)(\varphi_{\text{и.п.}} - \varphi_{\text{ион}}) \approx (1 - \alpha_2) \Delta\varphi. \quad (2)$$

К уравнениям (1) и (2) можно добавить уравнение, которое является очевидным равенством термодинамических констант ассоциации ионных пар [2] в растворах молярных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$ :

$$K_{\text{acc1}} = K_{\text{acc2}}. \quad (3)$$

Для равновесия, описываемого уравнением



$$\begin{aligned} K_{\text{acc}} &= \frac{a_{X_{\text{и.п.}}}}{a_{X_{\text{Na}^+}} a_{X_{\text{I}^-}}} = \frac{(1 - \alpha) X_{\text{и.п.}} f_{\text{и.п.}}}{\alpha X_{\text{Na}^+} f_{\text{Na}^+} \alpha X_{\text{I}^-} f_{\text{I}^-}} = \\ &= \frac{(1 - \alpha)(1000 + M_p C_m (1 + \alpha)) f_{\text{и.п.}}}{\alpha^2 C_m f_{\pm}^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

После подстановки в (3) выражения (4) для соответствующих молярных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$  получают

$$\begin{aligned} &\frac{(1 - \alpha_1)(1000 + M_p C_{m1}(1 + \alpha_1)) f_{\text{и.п.}1}}{\alpha_1^2 C_{m1} f_{\pm 1}^2} = \\ &= \frac{(1 - \alpha_2)(1000 + M_p C_{m2}(1 + \alpha_2)) f_{\text{и.п.}2}}{\alpha_2^2 C_{m2} f_{\pm 2}^2}. \end{aligned}$$

Здесь  $M_p$  — молярная масса растворителя;  $f_{\text{и.п.}1}$ ,  $f_{\text{и.п.}2}$  — рациональные коэффициенты активности ионных пар в растворах молярных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$ ;  $f_{\pm 1}$ ,  $f_{\pm 2}$  — среднеионные рациональные коэффициенты активности ионизированной части электролита в растворах молярных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$ .

Решением системы уравнений (1), (2) и (4) при допущении, что

$$\frac{f_{\text{и.п}1}}{f_{\pm 1}^2} = \frac{f_{\text{и.п}2}}{f_{\pm 2}^2},$$

является квадратное относительно  $\Delta\varphi$  уравнение

$$\begin{aligned} & (C_{m2}\varphi_{1-3} - C_{m1}\varphi_{2-3} + 0,002M_p C_{m1}C_{m2}(\varphi_{1-3} - \varphi_{2-3}))\Delta\varphi^2 + \\ & + (2\varphi_{1-3}\varphi_{2-3}(C_{m1} - C_{m2}) + 0,001M_p C_{m1}C_{m2}(\varphi_{2-3}^2 - \varphi_{1-3}^2))\Delta\varphi + \\ & + \varphi_{1-3}\varphi_{2-3}(C_{m2}\varphi_{2-3} - C_{m1}\varphi_{1-3}) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Результатом решения уравнения (5) является функция  $\Delta\varphi$ , по значению которой вычисляют степени диссоциации  $\alpha_1, \alpha_2$ :

$$\begin{aligned} 1 - \alpha_1 &= \frac{\varphi_{1-3}}{\Delta\varphi} \Rightarrow \alpha_1 = 1 - \frac{\varphi_{1-3}}{\Delta\varphi}; \\ 1 - \alpha_2 &= \frac{\varphi_{2-3}}{\Delta\varphi} \Rightarrow \alpha_2 = 1 - \frac{\varphi_{2-3}}{\Delta\varphi}. \end{aligned}$$

Значения констант ассоциации  $K_{\text{асс}}$  находят по уравнению (4); средние неонные рациональные коэффициенты активности ионов  $f_{\pm 1}, f_{\pm 2}$  вычислены по второму приближению теории Дебая — Хюккеля для моляльных концентраций  $C_{m1}$  и  $C_{m2}$ .

По результатам расчета для нескольких пар моляльных концентраций соли-электролита находят константы ассоциации для каждой исследованной системы. Их средние значения  $K_{\text{асс. ср}}$  приведены в табл. 3 для каждой системы. Там же представлены данные промежуточных расчетов и результаты измерения теплового значения калориметра с исследуемой системой тех моляльных концентраций в ней соли-электролита (номер эксперимента № 7, 8), для которых предполагалось вычисление теплоемкости по значениям констант ассоциации, определенных по основному массиву экспериментальных данных (№ 1–6 для каждой системы). Для исследованных систем № III, V, VII, IX такие измерения выполнены для двух моляльных концентраций (№ 7 и 8 для каждой системы). Отмечается полное совпадение в пределах погрешности экспериментальных значений со значениями, рассчитанными по константам  $K_{\text{асс. ср}}$ . Рассчитанные по константам значения приведены в скобках.

Найденные значения констант ассоциации совпали в пределах погрешности со значениями констант, рассчитанными на основе измерения энтальпий разбавления [2, 3].



Таблица 3

## Результаты определения констант ассоциации по данным о теплоемкости растворов иодида натрия NaI

Номер эксперимента	Масса жидкости в калориметре $m$ , г	Тепловое значение $W$ калориметра с исследуемой системой		Теплоемкость		Молярная концентрация раствора соли-электролита $C_m$ , моль/кг**	Средняя молярная теплоемкость $\Phi_{cp}$ , Дж/(К·моль)
		Дж/Ом	Дж/К	сосуда, Дж/(К·сосуд)	раствора иодида натрия NaI, Дж/(К·г)		
<i>Исследуемая система III: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН</i>							
1*	141	1,752 ± 0,012	613,2	385,7	2,735	–	–
2	150	1,818 ± 0,005	636,3	408,8	2,725	0,0500	208
3	165	1,897 ± 0,003	663,9	436,4	2,645	0,370	153
4		1,885 ± 0,005	659,7	432,2	2,619	0,470	146
5	170	1,907 ± 0,003	667,3	439,8	2,587	0,599	141
6	180	1,912 ± 0,010	669,2	441,7	2,454	1,18	130
<i>Исследуемая система III: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН, <math>\varphi_{ил} - \varphi_{ион} = -128 \pm 3</math>; <math>K_{асс. ср} = 3200 \pm 300</math></i>							
7	170	1,889 ± 0,012 (1,889)	661,0	433,5	2,550 ± 0,020 (2,55)	0,753	137 (134)
8	180	1,921 ± 0,014 (1,92)	672,3	444,8	2,471 ± 0,020 (2,47)	1,10	130 (133)
<i>Исследуемая система V: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>СНОН с 10 % (масс.) Н<sub>2</sub>О</i>							
1*	150	1,989 ± 0,018	696,2	468,7	3,12 ± 0,03	–	–
2	150	1,982 ± 0,007	693,7	466,2	3,105 ± 0,030	0,0500	165

Номер эксперимента	Масса жидкости в калориметре $m$ , г	Тепловое значение $W$ калориметра с исследуемой системой		Теплоемкость		Молярная концентрация раствора соли-электролита $C_{\text{мол}}$ , моль/кг**	Средняя молярная теплоемкость $\Phi_{\text{ср}}$ , Дж/(К·моль)
		Дж/Ом	Дж/К	сосуда, Дж/(К·сосуд)	раствора иодида натрия NaI, Дж/(К·г)		
<i>Исследуемая система V: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHON с 10 % (масс.) H<sub>2</sub>O</i>							
3		2,007 ± 0,007	702,4	474,9	2,975 ± 0,030	0,436	113
4	160	1,994 ± 0,007	697,9	470,4	2,94 ± 0,03	0,542	109
5		1,971 ± 0,010	689,9	462,4	2,89 ± 0,03	0,682	96
6	163	1,912 ± 0,008	669,2	441,7	2,71 ± 0,02	1,24	76
<i>Исследуемая система V: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHON с 10 % (масс.) H<sub>2</sub>O, <math>\Phi_{\text{мин}} - \Phi_{\text{юн}} = -183 \pm 3</math>; <math>K_{\text{асс. ср}} = 1250 \pm 140</math></i>							
7	164	1,964 ± 0,014 (1,96)	687,5	460,0	2,805 ± 0,016 (2,79)	0,944	87 (85)
8	165	1,897 ± 0,016 (1,90)	664,0	436,5	2,645 ± 0,022 (2,65)	1,46	71 (74)
<i>Исследуемая система VII: NaI-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHON с 20 % (масс.) H<sub>2</sub>O</i>							
1*	160	2,142 ± 0,008	749,7	522,2	3,26 ± 0,02	-	-
2	160	2,133 ± 0,008	746,5	519,0	3,243 ± 0,017	0,0500	146
3		2,164 ± 0,009	757,3	529,8	3,120 ± 0,015	0,382	101
4	170	2,118 ± 0,010	741,3	513,8	3,02 ± 0,03	0,621	66
5		2,081 ± 0,009	728,5	501,0	2,950 ± 0,025	0,813	61
6		1,977 ± 0,010	692,1	464,6	2,73 ± 0,02	1,38	25

Исследуемая система VII: $\text{NaI}-(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ с 20 % (масс.) $\text{H}_2\text{O}$ , $\varphi_{\text{илл}}-\varphi_{\text{ион}} = -424 \pm 22$ ; $K_{\text{асс. ср}} = 180 \pm 27$										
7										
	175	$2,072 \pm 0,012$ (2,11)	725,3	497,8	$2,845 \pm 0,025$ (2,85)	1,08			42 (45)	
8		$2,005 \pm 0,013$ (2,00)	701,8	474,3	$2,71 \pm 0,02$ (2,70)	1,45			27 (25)	
Исследуемая система IX: $\text{NaI}-(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ с 40 % (масс.) $\text{H}_2\text{O}$										
1*	175	$2,510 \pm 0,010$	878,5	651,0	$3,72 \pm 0,03$	-			-	
2		$2,499 \pm 0,010$	874,6	647,1	$3,70 \pm 0,03$	0,0500			154	
3	175	$2,445 \pm 0,010$	855,8	628,3	$3,59 \pm 0,03$	0,287			85	
4		$2,389 \pm 0,008$	836,3	608,8	$3,48 \pm 0,03$	0,513			54	
5	180	$2,259 \pm 0,011$	790,7	563,2	$3,13 \pm 0,03$	1,27			5	
6		$2,219 \pm 0,008$	776,5	549,0	$3,05 \pm 0,03$	1,46			-2	
Исследуемая система IX: $\text{NaI}-(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ с 40 % (масс.) $\text{H}_2\text{O}$ , $\varphi_{\text{илл}}-\varphi_{\text{ион}} = -523 \pm 14$ ; $K_{\text{асс. ср}} = 65 \pm 15$										
7	180	$2,368 \pm 0,020$ (2,41)	828,9	601,4	$3,34 \pm 0,03$ (3,34)	0,805			29 (28)	
8	185	$2,232 \pm 0,019$ (2,23)	781,2	553,7	$2,99 \pm 0,03$ (2,99)	1,58			-14 (-13)	
* Данные эксперимента соответствуют только растворителю (индивидуальному или смешанному). ** Молярная концентрация приведена с точностью до трех значащих цифр в моль/кг растворителя (индивидуального или смешанного).										

Полученные результаты являются убедительным свидетельством того, что простейшая модель ионной ассоциации хорошо описывает концентрационную зависимость теплоемкости растворов в широком интервале значений моляльных концентраций — вплоть до единиц моляльности. Дальнейшее развитие идеи представляется следующим. Можно попытаться описать ионизированную часть электролита, основываясь на тех или иных теоретических представлениях, например на теории Дебая — Хюккеля [12, 13] или на представлениях Е.М. Кузнецовой [14, 15]. Возможно, это позволит увеличить точность рассчитываемых значений и расширить интервал концентраций соли-электролита, при которых уверенно «работает» предложенный подход.

**Заключение.** Данные о теплоемкости растворов и ее концентрационной зависимости необходимы для метрологического обеспечения технологических процессов, для расчетов реакторов и режимов протекающих в них процессов. Любая закономерность, теоретическая или эмпирическая, позволяющая при минимуме экспериментов описывать концентрационную зависимость теплоемкости растворов, всегда необходима, постоянно востребована и практически значима.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соловьев С.Н. Ассоциация ионов и концентрационная зависимость теплоемкости растворов электролитов. *Журн. физ. химии*, 1998, т. 72, № 9, с. 1625–1627.
- [2] Соловьев С.Н., Хекало Т.В. Определение термодинамических характеристик ассоциации электролитов в растворе на основе термохимических измерений. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, вып. 158, с. 129–138.
- [3] Хекало Т.В. Термодинамические характеристики ассоциации ионов в неводных и смешанных растворах галогенидов щелочных металлов и тетра-*n*-бутиламмония по данным термохимических измерений. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.
- [4] Колесов В.П. Основы термохимии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996.
- [5] Шаталов К.И., Соловьев С.Н. Стандартная энтальпия образования  $K_2[NiF_6]_{(кр)}$ . *Журн. физ. химии*, 2009, т. 83, № 6, с. 1193–1195.
- [6] Ахапкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н. и др. Термохимия растворов фуллерена  $C_{60}$  в бензоле, толуоле, *o*-ксилоле и *o*-дихлорбензоле при 298,15 К. *Журн. физ. химии*, 2017, т. 91, № 2, с. 304–307.  
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453717020029>
- [7] Глушко В.П., ред. Термические константы веществ. Вып. 1–10. М., ВИНТИ, 1965–1981.
- [8] Новиков А.Н. Практикум по химической термодинамике растворов. Новомосковск, НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018.

- [9] Василев В.А. Расчет плотности и теплоемкости водных растворов неорганических соединений. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979.
- [10] Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA key values for thermodynamics. Hemisphere, 1989.
- [11] Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., Химия, 1981.
- [12] Крачковская Ю.А., Овчинникова О.В., Соловьев С.Н. Уравнение для расчета теплоемкости растворов электролитов, подчиняющихся теории Дебая — Хюккеля. *Труды РХТУ им. Д.И. Менделеева*, 2014, вып. 187, с. 124–131.
- [13] Соловьев С.Н., Сенаторова С.В., Колесник Е.А. Новое уравнение для расчета энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов. *Журн. физ. химии*, 2006, т. 80, № 10, с. 1892–1895.
- [14] Кузнецова Е.М. Количественное описание термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в различных растворителях в широком интервале концентраций. *Журн. физ. химии*, 1983, т. 57, № 9, с. 1765–1775.
- [15] Ахапкина Т.Е., Гуров А.А., Соловьев С.Н. и др. Уравнение для расчета теплоемкости электролита в неассоциированном растворе. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 1 (82), с. 77–87.  
DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-77-87>

**Ахапкина Татьяна Евгеньевна** — ассистент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Гуров Александр Алексеевич** — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Соловьев Сергей Николаевич** — д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Кожевникова Светлана Валерьевна** — канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Ахапкина Т.Е., Гуров А.А., Соловьев С.Н. и др. Описание концентрационной зависимости теплоемкости спиртовых (изопропиловый спирт) и водно-спиртовых растворов соли-электролита иодида натрия. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 5 (98), с. 109–124.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-109-124>

---

**HEAT CAPACITY OF ALCOHOLIC (ISOPROPYL ALCOHOL)  
AND AQUEOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS OF SODIUM IODIDE  
ELECTROLYTE SALT AS A FUNCTION OF CONCENTRATION**

**T.E. Akhapkina**<sup>1</sup>

tatevg@muctr.ru

**A.A. Gurov**<sup>2</sup>

aagurov@bmstu.ru

**S.N. Solovyev**<sup>1</sup>

snsol@muctr.ru

**S.V. Kozhevnikova**<sup>1</sup>

koz\_s\_v@muctr.ru

<sup>1</sup>**D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation**

<sup>2</sup>**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

The paper considers using a high-sensitivity calorimeter with an isothermal jacket to measure heat capacities of electrolyte salt solutions at the temperature of 298.15 K, the salt being sodium iodide NaI dissolved in isopropyl alcohol and in mixtures of isopropyl alcohol with water containing 10, 20, and 40 % water by mass, at various molalities of the electrolyte salt. We processed the apparent heat capacity values computed for the electrolyte salt by means of the ion association model, which assumes that there exists an equilibrium between ions and ion pairs of the same type in a solution. The association constant values obtained make it possible to predict the heat capacity values not measured empirically, which lie within the margin of error of the experimental values. The investigation shows that the apparent heat capacity of the electrolyte salt as a function of concentration is adequately described by the ion association model in a wide range of solution molalities

**Keywords**

*Apparent heat capacity of electrolyte, ion association model, association constant, heat capacity as a function of concentration*

Received 07.12.2020

Accepted 25.01.2021

© Author(s), 2021

---

**REFERENCES**

- [1] Solovyev S.N. Ion association and the concentration dependence of the heat capacities of electrolyte solutions. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1998, vol. 72, no. 9, pp. 1466–1468.
- [2] Solovyev S.N., Khekalov T.V. Opredelenie termodinamicheskikh kharakteristik assotsiatsii elektrolitov v rastvore na osnove termokhimicheskikh izmereniy [Definition of thermodynamic characteristics electrolyte association in solutions on thermochemical data]. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva* [Proceedings of Mendeleev UCTR], 1989, iss. 158, pp. 129–138 (in Russ.).

- [3] Khekalov T.V. Termodinamicheskie kharakteristiki assotsiatsii ionov v nevodnykh i smeshannykh rastvorakh galogenidov shchelochnykh metallov i tetra-*n*-butylammoniya po dannym termokhimicheskikh izmereniy. Avtoreferat dis. kand. khim. nauk [Thermodynamic characteristics of ion association in non-aqueous and mixed solutions of alkali halide and tetra-*n*-butylammonium according to thermochemical measurements. Abs. Cand. Sc. Chem. Diss.]. Moscow, MUCTR Publ., 1990 (in Russ.).
- [4] Kolesov V.P. Osnovy termokhimii [Basics of thermochemistry]. Moscow, Lomonosov MSU Publ., 1996.
- [5] Shatalov K.I., Solov'ev S.N. The standard enthalpy of formation of  $K_2[NiF_6]_{(cr)}$ . *Russ. J. Phys. Chem.*, 2009, vol. 85, iss. 6, pp. 331–333.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411020312>
- [6] Akhapkina T.E., Krusheva M.A., Solov'ev S.N., et al. Thermochemistry of  $C_{60}$  fullerene solutions in benzene, toluene, *o*-xylene, and *o*-dichlorobenzene at 298.15 K. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2017, vol. 91, iss. 2, pp. 301–304.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024417020029>
- [7] Glushko V.P., ed. Termicheskie konstanty veshchestv. Vyp. 1–10 [Thermal constants of compounds. Iss. 1–10]. Moscow, VINITI Publ., 1965–1981 (in Russ.).
- [8] Novikov A.N. Praktikum po khimicheskoy termodinamike rastvorov [Tutorial on solution chemical thermodynamics]. Novomoskovsk, MUCTR Publ., 2018.
- [9] Vasilev V.A. Raschet plotnosti i teploemkosti vodnykh rastvorov neorganicheskikh soedineniy [Calculation of density and heat capacity water solutions of inorganic compounds]. Moscow, MUCTR Publ., 1979.
- [10] Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA key values for thermodynamics. Hemisphere, 1989.
- [11] Belousov V.P., Morachevskiy A.G., Panov M.Yu. Teplovye svoystva rastvorov neelektrolitov [Thermal properties of nonelectrolyte solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981.
- [12] Krachkovskaya Yu.A., Ovchinnikova O.V., Solovyev S.N. Equation for calculating heat capacity of electrolyte solutions submitting to the theory of Debye — Hückel. *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva* [Proceedings of Mendeleev UCTR], 2014, iss. 187, pp. 124–131 (in Russ.).
- [13] Solov'ev S.N., Senatorova S.V., Kolesnik E.A. A new equation for calculating the enthalpies of dilution of solutions of nonassociated electrolytes. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, vol. 80, iss. 10, pp. 1683–1685. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024406100244>
- [14] Kuznetsova E.M. Quantitative description thermodynamic properties individual and mixed strong electrolyte solutions in different solvents in wide range of concentrations. *Zhurn. fiz. khimii*, 1983, vol. 57, no. 9, pp. 1765–1775 (in Russ.).
- [15] Akhapkina T.E., Gurov A.A., Solovev S.N., et al. An equation for computing thermal capacity of an electrolyte in a dissociated solution. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 1 (86), pp. 77–87 (in Russ.).  
DOI: <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-1-77-87>

**Akhapkina T.E.** — Assist. Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Gurov A.A.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Solovyev S.N.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Kozhevnikova S.V.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Akhapkina T.E., Gurov A.A., Solovyev S.N., et al. Heat capacity of alcoholic (isopropyl alcohol) and aqueous alcoholic solutions of sodium iodide electrolyte salt as a function of concentration. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 5 (98), pp. 109–124 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-5-109-124>