

УДК 541.123; 519.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-184-190

В.Л. Чечулин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

О КОСВЕННОМ СТАТИСТИЧЕСКОМ ОБОСНОВАНИИ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ФИЗИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

Независимо от коллигативного свойства плоскостности многократно насыщенных растворов, свидетельствующего о преимущественно физическом взаимодействии компонент в многократно насыщенных растворах, с использованием корреляционного анализа данных о растворимости и физических параметрах веществ, на примере выборки галогенидов металлов, статистическим корреляционным анализом данных показано наличие преимущественно физического взаимодействия компонент в насыщенных растворах.

Ключевые слова: растворимость; стандартная энтропия веществ; энтальпия образования; корреляции растворимости с физическими параметрами растворенного вещества; плоскостность линий моновариантного равновесия; физическое взаимодействие компонентов

V.L. Chechulin

Perm State University, Perm, Russia

ABOUT INDIRECT STATISTICAL FOUNDATION OF MAINLY PHYSICAL INTERACTION IN SATURATED SOLUTIONS

Irrespective of the colligative property of planeness of repeatedly saturated solutions demonstrating mainly physical interaction a component in repeatedly saturated solutions with use of the correlation analysis of data on solubility and physical parameters of substances, on the example of selection of halogenides of metals, the statistical correlation analysis of data has shown existence of mainly physical interaction a component in saturated solutions.

Keywords: solubility; standard entropy of substances; an enthalpy of education; correlation of solubility with physical parameters of the dissolved substance; planeness of lines of monovariant balance; physical interaction of components

При изучении моновариантных равновесий в водно-солевых системах при обнаружении свойства плоскостности линий моновариантных равновесий высказывалось предположение о том, что это свойство обнаруживает преимущественно физический характер взаимодействия компонент в растворах [1, с. 10]. Наличие свойства плоскостности было неоднократно проверено для данных о составах на линиях моновариантного равновесия [2, с. 32], [1], [3], [4], [5], [6], [7]. Впоследствии добавление к анализируемым данным о растворимости (на линиях моновариантного равновесия) данных о физических параметрах (плотности раствора, показателе преломления) позволило в большей степени доказать наличие преимущественно физического взаимодействия компонент в многократно насыщенных растворах [5], [8], [9], [10], [11], [12] – при этом наличие свойства плоскостности было отмечено не только для водно-солевых систем, но и при насыщении растворов газами [13]. Однако для того чтобы действительно убедиться в наличии физического взаимодействия в насыщенных растворах, необходимо искать методы, показывающие это и не зависящие от указанного выше способа обоснования (не ссылающиеся на плоскостность линий моновариантного равновесия).

В качестве независимого косвенного способа обоснования преимущественно физического взаимодействия компонент в растворах пригоден способ статистического (корреляционного) анализа растворимости веществ и их физических параметров, отнесенных к единице, выраженной в молях, к единице массы, объема.

Для анализа использована однородная выборка данных о растворимости галогенидов металлов, по [14], однородность обеспечивается наличием в выборке только галогенидов металлов. Применены методы стандартного корреляционного анализа, с той методологической оговоркой, что если средняя величина исходных данных не имеет физического смысла, то стандартные корреляции можно использовать, так как вычисление корреляций только по парным разностям совпадает со стандартной корреляцией [9] (вывод формул в [15]).

В исходной выборке взяты плотность вещества, стандартная энтропия вещества S_{298} Дж/(моль·К), энтальпия образования $H_{обр}$ кДж/моль, растворимость в воде при 20–25 °С, которые пересчитаны на выражения относительно единицы массы и объема, см. таблицу. (Небольшой разбор по исходной температуре данных, 20–25 °С, мало влияет на статистические закономерности)

Физические свойства некоторых галогенидов и растворимость в воде при 20–25 °С, по [5]

№	Веще- ство	Плотн. (г/см ³)	Молярн. масса г/моль	S ₂₉₈ Дж/(моль·К)	S ₂₉₈ , Дж/(г·К)	S ₂₉₈ , дж/(см ³ ·К)	H _{обр} кДж/моль	H _{обр} , кДж/г	H _{обр} , кДж/см ³	Раств. моль на 100 г H ₂ O (5,55 моль H ₂ O)	Раств., г на 100 г H ₂ O	Раств., см ³ на 100 см ³ H ₂ O
1	NaCl	2,161	58,44	72,15	1,2346	0,5713	-411,26	-7,037	-3,257	0,61	35,9	16,613
2	MgCl ₂	3,127	95,21	51,2	0,53776	0,172	-1124,2	-11,81	-3,776	0,57	54,6	17,461
3	KCl	1,989	74,55	82,57	1,10758	0,5569	-436,49	-5,855	-2,944	0,46	34,3	17,245
4	SrCl ₂	3,085	158,53	114,85	0,72447	0,2348	-833,2	-5,256	-1,704	0,33	53,1	17,212
5	AlCl ₃	2,44	133,34	109,3	0,81971	0,3359	-705,1	-5,288	-2,167	0,34	45,8	18,770
6	CsCl	3,983	168,36	101,17	0,60091	0,1509	-443	-2,631	-0,661	1,11	186,5	46,824
7	HgCl ₂	5,44	271,5	140,02	0,51573	0,0948	-228,2	-0,841	-0,155	0,02	6,59	1,211
8	NiCl ₂	3,54	129,56	98,1	0,75718	0,2139	-304	-2,346	-0,663	0,31	39,7	11,215
9	CuCl ₂	3,386	134,452	108,1	0,804	0,2374	-215	-1,599	-0,472	0,55	74,5	22,002
10	LiCl	2,07	42,394	59,27	1,39808	0,6754	-408,54	-9,637	-4,655	2,00	84,67	40,903
11	CoCl ₂	3,356	129,84	109,6	0,84412	0,2515	-267	-2,056	-0,613	0,43	56,2	16,746
12	CaCl ₂	2,15	111,08	113,8	1,02449	0,4765	-485	-4,366	-2,031	0,67	74,5	34,651
13	FeCl ₂	3,162	126,75	117,9	0,93018	0,2942	-342,9	-2,705	-0,856	0,49	62,6	19,798
14	BaCl ₂	3,856	208,26	123,7	0,59397	0,154	-844	-4,053	-1,051	0,17	36,2	9,388
15	KI	3,13	166,003	106,06	0,63891	0,2041	-329,3	-1,984	-0,634	0,87	144,5	46,166
16	CaI ₂	3,956	293,887	145,3	0,49441	0,125	-538	-1,831	-0,463	0,22	66	16,684
17	BaI ₂	4,92	391,136	167	0,42696	0,0868	-602,1	-1,539	-0,313	0,52	204,4	41,545
18	KBr	2,75	119,01	95,92	0,80598	0,2931	-393,45	-3,306	-1,202	0,55	65,6	23,855
19	NaBr	3,21	102,894	86,93	0,84485	0,2632	-361,16	-3,51	-1,093	0,88	90,5	28,193
20	NaF	2,558	41,9889	51,6	1,2289	0,4804	-576,6	-13,73	-5,368	0,10	4,13	1,615
21	CaF ₂	3,18	78,07	68,45	0,87678	0,2757	-1221	-15,64	-4,918	0,00	0,0016	0,001
22	KF	2,481	58,1	66,52	1,14492	0,4615	-565,1	-9,726	-3,92	1,63	94,9	38,251
23	NaI	3,67	149,894	98,6	0,6578	0,1792	-289,63	-1,932	-0,526	1,20	179,3	48,856
24	CsI	4,51	259,81	130	0,50037	0,1109	-336	-1,293	-0,287	0,33	85,6	18,980
25	LiF	2,64	25,94	36,66	1,41326	0,5353	-616	-23,75	-8,995	0,01	0,13	0,049
26	MgBr ₂	3,72	184,1	117	0,63552	0,1708	-526	-2,857	-0,768	0,55	101,5	27,285
27	MgI ₂	4,256	278,1	134	0,48184	0,1132	-367,1	-1,32	-0,31	0,50	139,8	32,848
K*	моль	-0,2988	-0,2427	-0,2213	0,2480	0,3158	0,2613	0,1122	0,0193	1,0000	0,5786	0,8127
K*	г	0,3453	0,4816	0,4213	-0,4544	-0,3978	0,2943	0,5120	0,5099	0,5786	1,0000	0,9092
K*	см ³	-0,0314	0,1545	0,1851	-0,1483	-0,0513	0,3211	0,4195	0,3622	0,8127	0,9092	1,0000

* Корреляции с растворимостью в воде, выраженной в молях, граммах, см³

Корреляции вычислены стандартным способом (по Пирсону), с учетом вышеприведенной методологической оговорки (средняя растворимость для нескольких веществ не имеет физического смысла, но результат вычисления корреляции парными разностями, без вычисления средних, и стандартного вычисления — одинаковый [15]).

Исходные соображения таковы:

А) Если растворимость (насыщенность раствора) преимущественно «химическая» величина, то корреляции растворимости (в моль-

ном выражении) ожидаются максимальными (по модулю) с молярными выражениями физических величин (на моль).

Б) Если же растворимость (насыщенность раствора) преимущественно «физическая» величина, то корреляции растворимости (в массовом выражении) ожидаются максимальными (по модулю) с выражениями физических величин относительно единицы массы (на грамм).

Выражение на единицу объема приведено для сравнения.

По результатам вычисления корреляций (максимальные по модулю выделены внизу таблицы) видно, что максимальна по модулю

а) корреляция растворимости в граммах и энтропии, выраженной на грамм вещества S_{298} , Дж/(г·К), коэффициент корреляции **-0,4544**,

б) корреляция растворимости в граммах и энтальпии образования, выраженной на грамм вещества $H_{обр}$ кДж/г, коэффициент корреляции **0,5120**.

Корреляции же молярных выражений физических величин с молярными выражениями растворимости относительно невелики (см. таблицу). То есть имеет место второе (Б) соображение о «физической» величине растворимости.

Это соображение подлежит дальнейшей статистической проверке на однородных выборках других солей (сульфатов, нитратов и т. п.).

Таким образом, косвенно, статистически, ввиду значительной корреляции растворимости (в граммах) и физических величин, выраженных на единицу массы, совершенно независимо от иных соображений (использующих свойство плоскостности моновариантных равновесий), показано наличие преимущественно физического взаимодействия компонент в насыщенных растворах.

Список литературы

1. Чечулин В. Л., Мазунин С. А., Моисеенков М. С. Плоскостность линий моновариантного равновесия в водно-солевых системах и ее приложение: монография / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2012. 116 с.
2. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония: монография / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2012. 114 с.
3. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О плоскостности координат точек моно- и неинвариантных равновесий в 4 и более компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №3. С. 152–154.
4. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О плоскостности моно- и неинвариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // Журнал Общей химии. 2012. Т. 82. №2. С. 202–204.
5. Чечулин В. Л., Маслов С. А., Халезов А. А. Зависимость меры неплоскостности линий моновариантного равновесия от изменения температуры в системе $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ / Чечулин В. Л. Статьи в журнале «Университетские исследования» 2009–2014 гг.: сборник [Электронный ресурс]; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2015. С. 185–216.
6. Чечулин В. Л., Пантелеева Е. А. Пример приложения свойства плоскостности линий моновариантного равновесия водно-солевых систем к анализу достоверности исходных данных // Современные достижения химических наук: материалы Всерос. юбилейн. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Перм. ун-та (г. Пермь, 19–21 окт. 2016 г.); Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2016. С. 229–232.
7. Чечулин В. Л., Мазунин С. А. О способе визуализации состояний многокомпонентных водно-солевых систем // Чечулин В. Л. Статьи в журнале «Университетские исследо-

- вания» 2009–2014 гг.: сборник [Электронный ресурс]; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2015. с. 58–59.
8. Мазунин С. А., Чечулин В. Л. О плоскостности составов невариантных и моновариантных растворов, их показателя преломления в много-компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №3. С. 42–44.
9. Лапковский В. В., Истомина А. В., Конторович В. А., Бердов В. А. Корреляция разрезов скважин как многомерная оптимизационная задача // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 487–492.
10. Чечулин В. Л., Мазунин С. А., Заколадкина О. А. О плоскостности линий моновариантных равновесий с учетом параметра плотности раствора // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2014. №2, с. 106–111.
11. Чечулин В. Л. Об одном примере преимущественно физического взаимодействия компонентов в многократно насыщенных водных растворах // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2017. №3. С. 337–342.
12. Носков М. Н. Фазовые равновесия в многокомпонентных водных системах, содержащих ионы K^+ , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- и карбамид // дисс. на соиск. ... канд. хим. наук., Пермь, 2015.— 310 с.
13. Чечулин В. Л., Ли Н. В. О примере свойства плоскостности при наличии только моновариантных равновесий // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2017. №4. С. 463–467.
14. Химическая энциклопедия, в 5-ти т., М., 1987–1991.
15. Чечулин В. Л. Об оценке масштаба (дисперсии) выборки, не использующей оценку положения (среднего). // Чечулин В. Л. Статьи в журнале «Университетские исследования» 2009–2014 гг.: сборник [Электронный ресурс]; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2015. С. 227–230.

References

1. Chechulin V. L., Mazunin S. A., Moiseenkov M. S. Ploskostnost' liniy monovariantnogo ravnesiya v vodno-solevyh sistemah i eyo prilozhenie [Ploskostnost of lines of monovariant balance in water-salt systems and it's application]: monografiya / Perm. gos. nac. issled. un t. Perm', 2012.— 116 s.
2. Mazunin S. A., Chechulin V. L. Vysalivanie kak fiziko-himicheskaya osnova maloethodnyh sposobov polucheniya fosfatov kaliya i ammoniya [Vysalivaniye as physical and chemical basis of low-waste ways of receiving phosphates of potassium and ammonium]: monografiya / Perm. gos. nac. issled. un-t. Perm', 2012.— 114 s.
3. Chechulin V. L., Mazunin S. A. O ploskostnosti koordinat toчек mono- i nonvariantnyh ravnesij v 4-h i bolee komponentnyh vodno-solevyh sistemah [About planeness of coordinates of points mono- and the nonvariants balances in the 4th and more component water-salt systems] // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2010. T. 53. №3. S. 152–154.
4. Chechulin V. L., Mazunin S. A. O ploskostnosti mono- i nonvariantnyh ravnesij kak kolligativnom svoystve mnogokratno nasyshchennyh vodnyh rastvorov [About planeness mono - and the nonvariantnykh of balances as kolliga-

- tivny property of repeatedly saturated water solutions] // Zhurnal Obshchej himii. 2012. T. 82. №2. S. 202–204.
5. Chechulin V. L., Maslov S. A., Halezov A. A. Zavisimost' mery neploskostnosti linij monovariantnogo ravnovesiya ot izmeneniya temperatury v sisteme NaCl–KCl–MgCl₂–H₂O [Change of a measure of not planeness of lines of monovariant balance from change of temperature in the NaCl–KCl–MgCl₂–H₂O system] / Chechulin V. L. Stat'i v zhurnale «Universitetskie issledovaniya» 2009–2014 gg.: sbornik [Elektronnyj resurs]; Perm. gos. nac. issled. un-t. Perm', 2015. S. 185–216.
 6. Chechulin V. L., Panteleeva E. A. Primer prilozheniya svojstva ploskostnosti linij monovariantnogo ravnovesiya vodno-solevyh sistem k analizu dostovernosti iskhodnyh dannyh [Primer of application of property of planeness of lines of monovariant balance of water-salt systems to the analysis of reliability of basic data] // Sovremennye dostizheniya himicheskikh nauk: materialy Vseross. yubi-lejn. konf. s mezhdunar. uchastiem, posvyashch. 100-letiyu Perm. un-ta (g. Perm', 19–21 okt. 2016 g.); Perm. gos. nac. issled. un-t. Perm', 2016. S. 229–232.
 7. Chechulin V. L., Mazunin S. A. O sposobe vizualizacii sostoyanij mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem [About a way of visualization of conditions of multicomponent water-salt systems] // Chechulin V. L. Stat'i v zhurnale «Universitetskie issledovaniya» 2009–2014 gg.: sbornik [Elektronnyj resurs]; Perm. gos. nac. issled. un-t. Perm', 2015. s. 58–59.
 8. Mazunin S. A., Chechulin V. L. O ploskostnosti sostavov nonvariantnyh i monovariantnyh rastvorov, ih pokazatelya prelomleniya v mnogo-komponentnyh vodno-solevyh sistemah [About planeness of structures the nonvariantnykh and monovariant solutions, its index of refraction in the multicomponent water-salt systems] // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2015. T. 58. №3. S. 42–44.
 9. Lapkovskij V. V., Istomin A. V., Kontorovich V. A., Berdov V. A. Korrelyaciya razrezov skvazhin kak mnogomernaya optimizacionnaya zadacha [Korrelyation of cuts of wells as much measured optimizing task] // Geologiya i geofizika. 2015. T. 56. № 3. S. 487–492.
 10. Chechulin V. L., Mazunin S. A., Zakolodkina O. A. O ploskostnosti linij monovariantnyh ravnovesij s uchyotom parametra plotnosti rastvora [About planeness of lines of monovariant balances taking into account solution density parameter] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Himiya. 2014. №2, S. 106–111.
 11. Chechulin V. L. Ob odnom primere preimushchestvenno fizicheskogo vzaimodejstviya komponentov v mnogokratno nasyshchennyh vodnyh rastvorah [About one example of mainly physical interaction of components in repeatedly saturated water solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Himiya. 2017. №3. S. 337–342.
 12. Noskov M. N. Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnyh vodnyh sistemah, sodержashchih iony K⁺, NH₄⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ i karbamid [Phase balances in the multicomponent water systems containing ions of K⁺, NH₄⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ and a carbamide] // diss. na soisk. ... kand. him. nauk., Perm', 2015.— 310 s.
 13. Chechulin V. L., Li N. V. O primere svojstva ploskostnosti pri nalichii tol'ko monovariant-

nyh ravnovesij [About an example of property of planeness with only monovariant balances]

// Vestnik Permskogo universiteta. Seriya:

Himiya. 2017. №4. S. 463–467.

14. Himicheskaya ehnciklopediya [The chemical encyclopedia], v 5-ti t., M., 1987–1991.

15. Chechulin V. L. Ob ocenke masshtaba (dispersii) vyborki, ne ispol'zuyushchej ocenku

polozheniya (srednego) [About assessment of the scale (dispersion) of the selection which isn't using assessment of situation (average)] // Chechulin

V. L. Stat'i v zhurnale «Universitetskie issledovaniya» 2009–2014 gg.: sbornik [Elektronnyj resurs]; Perm. gos. nac. issled. un-t. Perm', 2015. S. 227–230.

Об авторах

Чечулин Виктор Львович,
старший преподаватель,
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
chechulinvl@mail.ru

About the authors

Chechulin Victor Lvovich,
senior teacher,
department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety
Perm State University,
Russia, 614990, Perm, Bukirev St., 15.
chechulinvl@mail.ru

Информация для цитирования

Чечулин В.Л. О косвенном статистическом обосновании преимущественно физического взаимодействия в насыщенных растворах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 2. С. 184-190. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-184-190.

Chechulin V.L. *O kosvennom statisticheskom obosnovanii preimushchestvenno fizicheskogo vzaimodeistviia v nasyshchennykh rastvorakh* [About indirect statistical foundation of mainly physical interaction in saturated solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 2. P. 184-190 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-184-190.